

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Keemia instituut
Rakenduselektrokeemia õppetool

Ronald Väli

**UUDSED MITMEKOMPONENTSED MITTEVESILAHUSE
ELEKTROLÜÜDID SUPERKONDENSAATORITELE**

Magistritöö

Juhendaja: Alar Jänes, PhD

Tartu 2015

SISUKORD

1	SISSEJUHATUS.....	4
2	KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
2.1	Superkondensaatorid ja patareid.....	6
2.2	Elektrilise kaksikkihi teooriad	7
2.2.1	Helmholtzi teooria.....	7
2.2.2	Gouy-Chapmani teooria	8
2.2.3	Sterni teooria	9
2.2.4	Grahame'i teooria.....	9
2.3	Elektrolütide vesi- ja mittevsesilahustel põhinevad superkondensaatorid.....	10
2.3.1	Solventide valik.....	13
2.4	Elektrokeemilised uurimismeetodid	15
2.4.1	Tsükliline voltamperomeetria (CV)	15
2.4.2	Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS)	17
2.4.3	Konstantse voolu meetod (CC)	19
2.4.4	Konstantse võimsuse meetod (CP).....	21
3	EKSPERIMENTAALNE OSA.....	22
3.1	Elektroodimaterjali süntees ja elektroodide valmistamine	22
3.1.1	Elektroodimaterjali karakteriseerimine röntgendifraktsiooni ja skaneeriva elektronmikroskoopia meetoditel	22
3.1.2	Gaasi sorptsiooni analüüs.....	23
3.2	Eksperimentaalsed süsteemid	23
3.2.1	Na-soolad 4-komponentses solventsegus	24
3.2.2	Vinüleenkarbonaadi lisandiga solventsegud	24
4	KATSETULEMUSED NING NENDE ANALÜÜS	26
4.1	Kvaternaarsel solventsegul põhinevad elektrolütid laias temperatuurivahemikus .	26
4.1.1	Juhtivuste mõõtmised	26
4.1.2	NaFSI tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised 2- ja 3-elektroodses testsüsteemis.....	26
4.1.3	Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised laias temperatuuride vahemikus	27
4.1.4	Impedantsi mõõtmised	29
4.1.5	Mõõtmised konstantse voolu (CC) meetodil.....	31
4.1.6	Mõõtmised konstantse võimsuse (CP) meetodil	32
4.2	Vinüleenkarbonaadil põhinevad solventsegud	33
4.2.1	Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised	33
4.2.2	Impedantsi mõõtmised	34
4.2.3	Mõõtmised konstantse voolu meetodil (CC).....	35

4.3	Võimalikud edasiarendused.....	36
5	KOKKUVÕTE.....	37
6	TÄNUAVALDUSED	38
7	SUMMARY	39
8	KASUTATUD KIRJANDUS	40
9	LISAD	49
10	MAGISTRITÖÖ RAAMES ILMUNUD PUBLIKATSIOON.....	66

1 SISSEJUHATUS

Superkondensaatorid (SK) ehk elektrilise kaksikkihi kondensaatorid (EKKK) on energiasalvestusseadmed, mida iseloomustab suur elektriline kasutegur ($\geq 95\%$), kõrge võimsustihedus, pikk tsükleerimisiga, kuid patareidest madalam energiatihedus. SK-des kasutatakse nii positiivse kui negatiivse elektroodina suure eripinnaga mikro- ja mesopoorseid süsinikmaterjale. EKKK-s põhineb elektrienergia salvestamine ja vabastamine elektrolüüdi ionide ning suure eripinnaga elektroodimaterjali vahelisel elektrostaatilisel vastastikmõjul ehk füüsikalisel adsorptsioonil. Pseudomahtuvuslikes ehk redoks-superkondensaatorites kasutatakse elektroodimaterjalina näiteks metallioksiide (RuO_2 , Fe_3O_4 , MnO_2 jt.), juhtivaid polümeere (polüpürool, polütiofeen jt.) ning funktsionaalsete rühmadega modifitseeritud süsinikke, millel toimuvad pöörduvad redoksreaktsioonid lisaks elektrilise kaksikkihi laadumisele.

Superkondensaatorite väljaarendamisel on üheks suurimaks kitsaskohaks elektrolüüdi elektrokeemiline stabiilsus, töötemperatuur ja ohutus. Vesi laguneb juba 1,23 V juures, orgaanilised lahendid 3,0...3,5 V juures. Enamikke vesilahuseid ei saa kasutada miinuskraadide juures ning samas on paljud orgaanilised lahendid tuleohtlikud ja mürgised. Sellest tulenevalt on vajalik otsida uusi elektrolüüte, mis põhinevad keskkonnasõbralike orgaaniliste lahendite segudel või ioonsetel vedelikel ning nende segudel.

Käesoleva töö üheks eesmärgiks oli uurida uudsete keskkonnasõbralike elektrolüütide elektrokeemilist käitumist laias temperatuurivahemikus. Nendeks valiti naatriumheksafluorofosfaadi (NaPF_6), naatriumperklooraadi (NaClO_4) ning naatriumbis(fluorosulfonüül)imiidi ($\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, edaspidi NaFSI) 1 M lahused EC:PC:DMC:EA 1:1:1:0,5 (ruumala järgi) lahendites (EC – etüleenkarbonaat, PC – propüleenkarbonaat, DMC – dimetüülkarbonaat, EA – etüülatsetaat). Na-soolad valiti eesmärgiga uurida potentsiaalseid rakendusi Na-ioon hübriidkondensaatoritele ja Na-ioon patareidele.

Teiseks eesmärgiks oli uurida patareide keemiast tuntud vinüleenkarbonaadi (VC) lisandi mõju PC:EA ja NaPF_6 elektrolüüdi käitumisele toatemperatuuril.

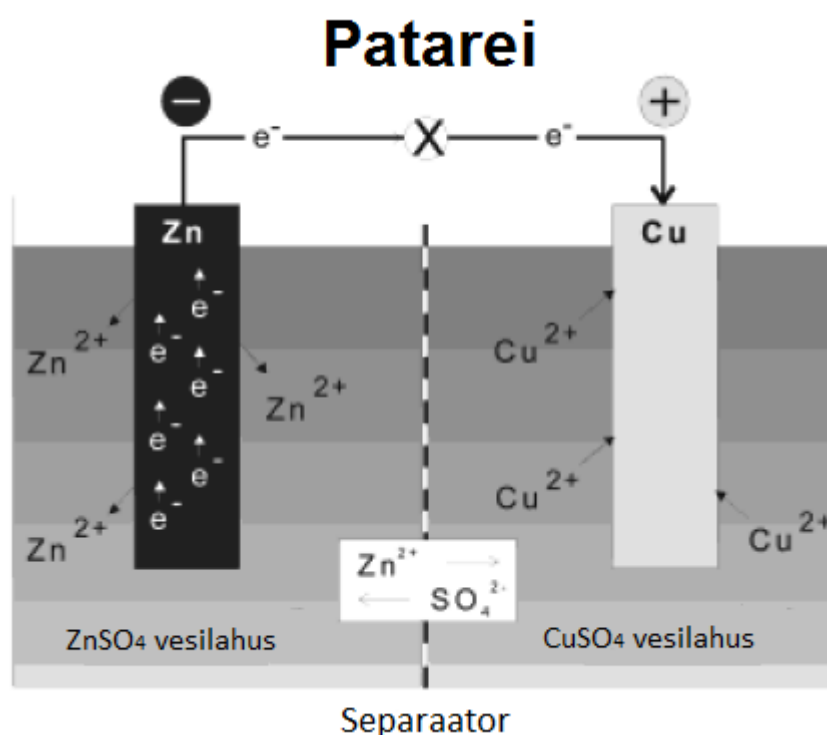
Üldiselt on mittevaheliste eelisteks vaheliste ees laiem töötemperatuurivahemik, eriti temperatuuridel alla 0 °C, ning võimalus rakendada kõrgemat rakupotentsiaali, ehk teisisõnu on võimalik saavutada kõrgemat energiatihedust, kuna energiatihedus on rakupotentsiaalst ruutsõltuvuses.

Eelpool mainitud SK süsteemide elektrokeemilisi omadusi testiti 2- ja 3-elektroodsetes mõõterakkudes, kasutades tsüklilise voltamperomeetria (CV), elektrokeemilise impedantsspektroskoopia (EIS), konstantse voolu (CC) ning konstantse võimsuse (CP) meetodeid.

2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Superkondensaatorid ja patareid

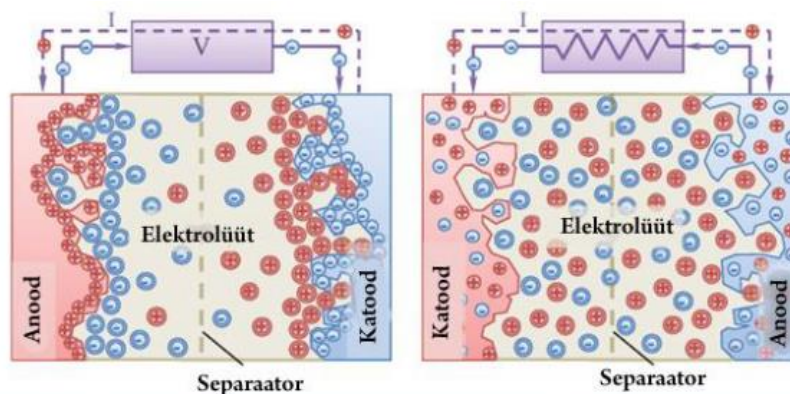
Superkondensaatorite ja patareide põhimõtteline erinevus tuleneb nende energiasalvestamise viisist. Patareides salvestatakse ja vabastatakse elektrienergia elektrokeemilise reaktsiooni käigus, EKKK-des aga füüsikalise adsorptsiooni käigus elektrilisse kaksikkihti. Seega patareides toimub elektronülekanne ning tihti ka faasimuutus elektroodis, kuid EKKK-s esineb puhtalt füüsikaline protsess, millesse on kaasatud vaid elektroodi pindkiht [1–3].



Joonis 1. Patarei (Zn-Cu akumulaatori) tööpõhimõte Daniell'i elemendi näitel [4].

Superkondensaator

- pos. elektrood Aktiveeritud süsinik elektronjuht
- neg. elektrood Aktiveeritud süsinik elektronjuht
- elektrolüüt vesi- või mittevsesilahus ioonjuht
-  laengud
-  ioonid
-  elektronide liikumise suund
-  voolusuund (pos.laengud)



Joonis 2. Superkondensaatori tööpõhimõte [5]. Vasakul on kujutatud süsteem laetud olekus, paremal tühjaks laetuna.

Patareide energiatihedus on kuni 20 korda suurem SK-de energiatihedusest. Teisalt ületavad SK-d patareisid võimsustiheduse poolest üle 10 korra ja nende eluiga võib olla üle 500 000 laadimis-tühjenemistsükli, võrreldes parimate Li-ioon patareide ligi 2000 – 5000 tsükliga. Patareid ei ole võimelised korraga vabastama suurt energiahulka keemilise energia muundamisel elektrienergiaks kulgevate füüsikalis-keemiliste protsesside aegluse ning suurel voolutihedusel töötamisel kaasneva oomilise pingelanguse tõttu [1,6]. SK-d aga võimaldavad väga kiiret laadimist/tühjendamist kõrge elektrilise efektiivsusega (95 – 98%), millest tulenevalt saab SK-sid rakendada pulseeriva ning kõrge võimsusega töörežiimidel, näiteks hübriidsõidukites kineetilise energia regenereerimissüsteemides (KERS) või hoopis koos patareidega, et kaitsta viimaseid suurest hetkvõimsusest põhjustatud kiirema hävinemise eest [7].

2.2 Elektrilise kaksikkihi teooriad

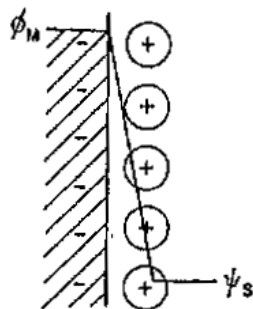
2.2.1 Helmholtzi teooria

Helmholtzi teooria on 1853. aastal saksa teadlase H. von Helmholtzi poolt esitatud esimene laiemat rakendust leidnud elektrilise kaksikkihi (EKK) mudel [8]. Teooria järgi koosneb EKK kahest paralleelsest laengute kihist – üks asub metallis (elektroodi pindkihis), teine lahusefaasis (Joonis 3). Laengujaotus on faaside piirpinnal kogu kihi ulatuses ühtlane. EKK-d saab vaadelda kui traditsioonilist kondensaatorit kahe tasaparalleelse plaatelektroodiga, mille mahtuvus C on kirjeldatav võrrandiga:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{l}, \quad (1)$$

kus ε_0 on vaakumi dielektriline konstant, ε antud keskkonna dielektriline läbitavus ning l kondensaatori plaatide vaheline kaugus. Ettekujutus laengute ühtlasest jaotusest elektroodi

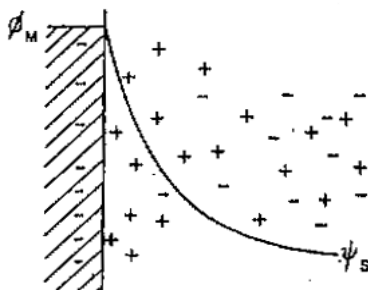
pinnal peab üldiselt paika, kuid sama mudel võib osutuda vääraks ionidest koosneva kihi kirjeldamisel. Näiteks ionide spetsiifilise adsorptsiooni korral esineb laengute diskreetsuse nähtus ehk teatud EKK osades moodustavad ionide kihi erinevad osakesed, mille kaugus elektroodi pinnast, adsorptsioonienergiad ja muud parameetrid varieeruvad [9]. Helmholtzi teooria on küllaltki heas kooskõlas eksperimentaalsete andmetega, kuid ei kirjelda elektroodi diferentsiaalmahtuvuse C ja laengutiheduse q sõltuvust temperatuurist, elektrolüüdi kontsentratsioonist, pindaktiivse elektrolüüdi lahuse lisandist jne.



Joonis 3. Helmholtz'i EKK mudel, kus ϕ_M on elektroodi potentsiaal ja ψ_S difuusse kihi potentsiaal [1].

2.2.2 Gouy-Chapmani teooria

EKK mudel, mille töötasid teineteisest sõltumatult välja L. G. Gouy 1910. aastal ja D. L. Chapman 1913. aastal [10,11], vaatleb lahuses esinevaid ioone kui matemaatilisi punkte, mis on pidevas soojusliikumises, ning antud mudelis puudub elektroodi pinnal kompaktne, nn tihe Helmholtzi kiht. Soojusliikumises osalevad ka elektroodi pinna läheduses asetsevad EKK-i moodustavad ionid. Elektroodi laengu poolt tekitatud elektriväli, sõltuvalt pinnalaengust q_M , soodustab kas anioonide või katioonide eelistatud kogunemist pindkihti, kui $|q_M| \neq 0$. Rakendatav on see teooria vaid väga lahjades lahustes, kuna ei arvesta, et ionid omavad kindlaid mõõtmeid.

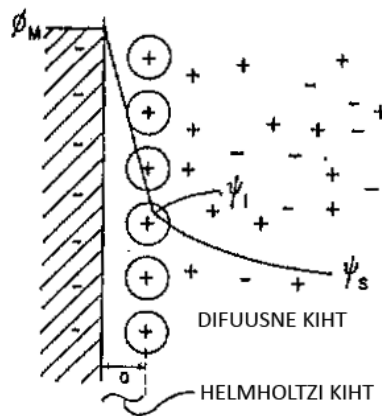


Joonis 4. Gouy-Chapmani EKK mudel, kus ϕ_M on elektroodi potentsiaal ja ψ_S on difuusse kihi potentsiaal [1].

2.2.3 Sterni teooria

Kuna Gouy-Chapmani mudel ei suuda kirjeldada kõrge laengutihedusega EKK-sid, siis O. Stern otsustas ühendada Helmholtzi ja Gouy-Chapmani mudelid uueks teooriaks, mida tuntakse Sterni teooriana [12]. Antud mudeli järgi koosneb ionide laeng, mis kompenseerib metalli laengut q_M , kahest osast. Üks osa ionidest ja moodustab nn kompaktse ehk Helmholtzi kihi laenguga q_1 , kus ionid asuvad metalli pinnast ionide raadiusega ($x = r$) võrdsel kaugusel. Teine osa ionidest moodustavad nn difuusse kihi ning osalevad soojusliikumises. Need ionid asuvad elektroodist kaugusel $x \geq r$ ning vastava kihi laeng on q_2 . Nende kahe kihi summaarne laeng on võrdne, kuid vastasmärgiline elektroodi pinnalaengule:

$$q_M = -(q_1 + q_2) \quad (2)$$



Joonis 5. Sterni EKK mudel, kus ϕ_M on elektroodi potentsiaal, ψ_1 Helmholtzi kihi potentsiaal ja ψ_s difuusse kihi potentsiaal [1].

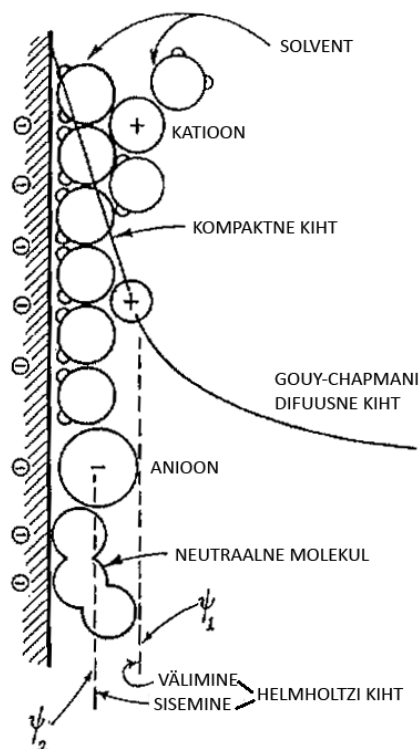
2.2.4 Grahame'i teooria

Gouy-Chapmani ja Sterni teooriaid arendasid edasi A. N. Frumkin [13] ning D. C. Grahame [14]. Grahame eeldas, et ionide spetsiifilise adsorptsiooni puudumisel $q_1 = 0$ ja $q_M = -q_2$. Grahame jagas EKK kompaktse osa kaheks: spetsiifiliselt adsorbeerunud ionide kiht ehk sisemine Helmholtzi kiht ja väline Helmholtzi kiht ehk mõtteline piir, millest alates võtavad ionid osa soojusliikumisest ja moodustub seega difuusse kiht. Grahame näitas, et kui puudub spetsiifiline adsorptsioon, siis on EKK modelleeritav kahe järjestikku ühendatud kondensaatorina:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D}, \quad (3)$$

kus C on EKK diferentsiaalmahtuvus, C_H on tiheda e. Helmholtzi kihi mahtuvus ja C_D on difuusse kihi mahtuvus. Grahame'i tehtud teise eelduse kohaselt sõltub tiheda kihi mahtuvus spetsiifilise adsorptsiooni puudumisel ainult elektroodi laengust, kuid mitte elektrolüüdi kontsentratsioonist:

$$C_H = f(q_M) \quad C_H \neq f(c) \quad (4)$$



Joonis 6. Grahame'i EKK ehitus koos neutraalsete ja solvendi molekulidega. ψ_1 on välise Helmholtzi kihi potentsiaal ja ψ_2 sisemise Helmholtzi kihi potentsiaal [1].

Tänapäeval on lisaks eelnevatele mudelitele kasutusel ka mitmeid keerukamaid mudeleid, kus arvestatakse EKK tekkes osalevate komponentide spetsiifikat ja erinevaid vastastikmõjusid (Rice, Thomas-Fermi, modifitseeritud Thomas-Fermi, Amokrane-Badiali, Bockris-Devanathan-Müller jne) [15–19].

2.3 Elektrolüütide vesi- ja mittevesilahustel põhinevad superkondensaatorid

Põhiliselt liigitatakse SK-sid kasutatava solvendi põhjal vesilahuse ja mittevesilahuse SK-deks. Mittevesilahuse SK-d jagunevad orgaanilistel solventidel ja ioonsetel vedelikel (RTIL – *room temperature ionic liquid*, toatemperatuuril vedelad soolad) või nende segudel põhinevateks. EKKK-des on kõige olulisemaks parameetrik n elektrokeemiline ideaalse

polariseeritavuse ala ehk maksimaalne rakendatav potentsiaal elektroodide vahel, ilma et toimuksid faradiptsessid.

SK-s realiseeritav maksimaalne energia E_{\max} on määratud võrrandiga:

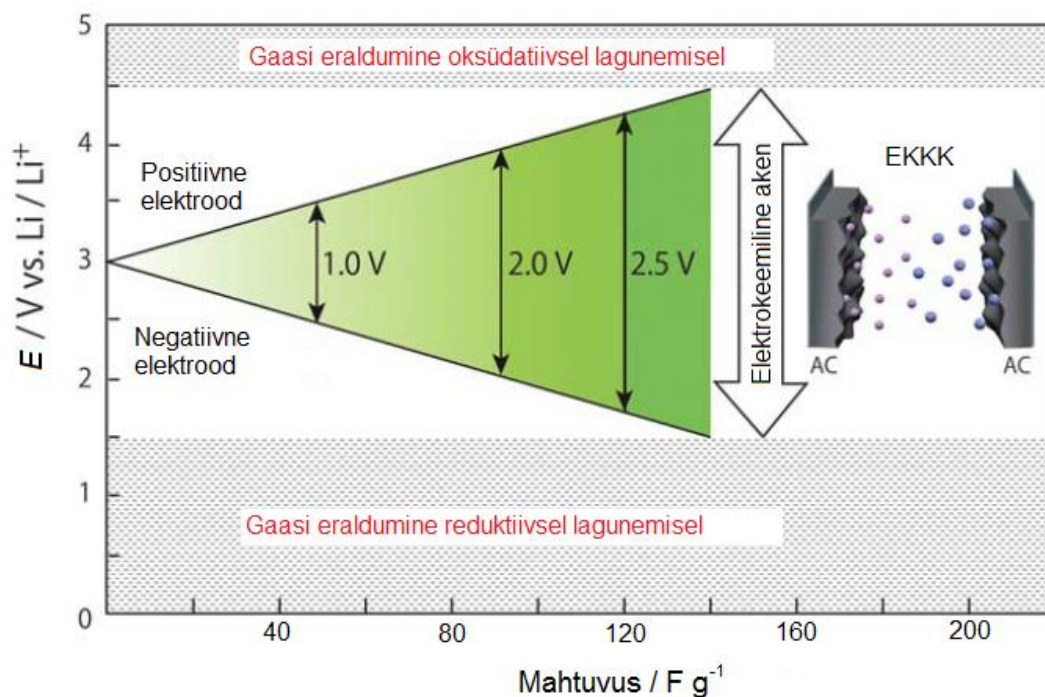
$$E_{\max} = \frac{C\Delta E^2}{2}, \quad (5)$$

kus C on mahtuvus (F) ning ΔE on rakupotentsiaal (V). E_{\max} on oluline parameeter vesi- ja mittevesilahuste SK-de võrdlemisel. Hoolimata vesilahuste tunduvalt paremast juhtivusest, piirab vesilahustel põhinevate SK-de kasutamist kitsas rakendatav mõõteraku potentsiaalide vahemik (kuni ~1,0 V), mis on ära määratud vee termodünaamilise stabiilsusega. Samas paljud orgaanilistel solventidel põhinevad elektrolüüdid hakkavad lagunema alles rakupotentsiaalidel 3,5 V [1,2,7,20–24]. Ioonsed vedelikud lubavad teoorias veelgi laiemat maksimaalset rakendatavat potentsiaali, kuid nende puudusteks on kõrge viskoossus, madal ioonjuhtivus ning üldjuhul veest kõrgem sulamistemperatuur [25–27].

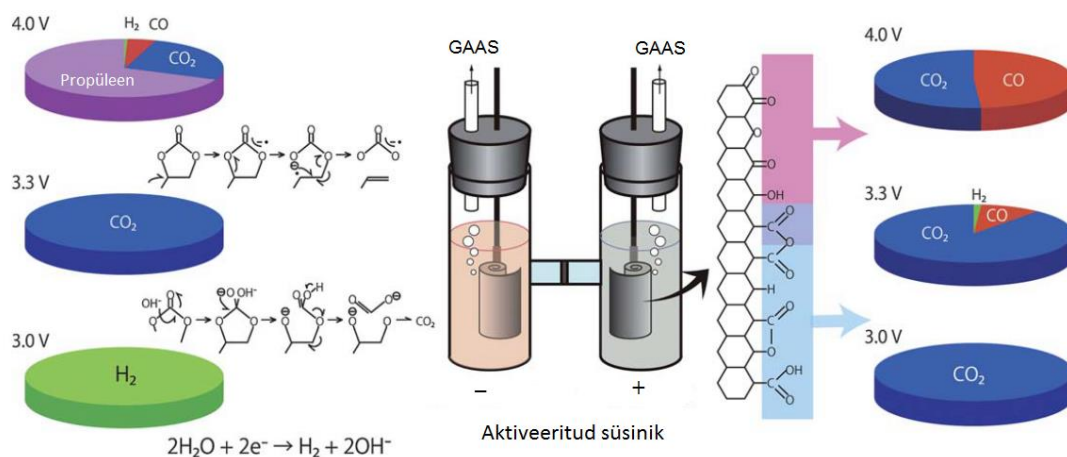
SK maksimaalne võim on arvutatav valemist:

$$P_{\max} = \frac{\Delta E^2}{4R_s}, \quad (6)$$

kus R_s tähistab efektiivset kõrgsageduslikku järjestiktakistust. Kuigi mittevesilahustel on vesilahustest kõrgem takistus, siis osa kaotatavast võimsusest kompenseeritakse kõrgema rakendatava potentsiaaliga [7].



Joonis 7. EKKK-s realiseeritav elektrokeemiline ideaalse polariseeritavuse ala (elektrokeemiline aken). Roheline ala vastab võrrandi (5) kohaselt kondensaatoris salvestatavale energiale [23].



Joonis 8. EKKK-i rakust eralduva gaasi koostis erinevatel ülepingtonel 1 M (C₂H₅)₃CH₃NBF₄ (TEMABF₄) + PC näitel [23,24].

EKKK-raku laadimine üle 2,7 V põhjustab elektrolüüdi ja vee lisandi lagunemist, mis omakorda viib gaaside eraldumiseni millest tulenevalt raku mahtuvus langeb ning sisetakistus suureneb rakendatava potentsiaali tõttu. Ishimoto *et al* uurisid H-kujulises rakus (Joonis 8) eralduva gaasi koostist nii anood- kui katoodruumis [24]. Anoodruumis eralduvad põhiliselt CO ja CO₂, mida põhjustab PC ja elektroodi pinnal asuvate funktsionaalrühmade

elektrokeemiline oksüdeerumine (Joonis 8) [28]. Kergesti oksüdeeruvad funktsionaalrühmad nagu karboksüülrühm, eralduvad juba 3,0 V juures CO₂-na. Keto- ja fenoolrühmad oksüdeeruvad rakupotentsiaalidel $\Delta E \geq 3,3$ V ning eraldub CO. Samuti toimub mikro- ja mesopoorides vee vabanemine funktsionaalrühmade küljest kui viimased oksüdeeritakse CO-ks ja CO₂-ks, see aga omakorda põhjustab suure hulga veemolekulide vabanemise anoodruumi elektrolüüti. Katoodruumis eraldub põhiliselt H₂, mis viitab vee redutseerumisreaktsioonile, mille produktideks on H₂ ja OH⁻. OH⁻ moodustumise tõttu muutub katoodruum aluseliseks ning põhjustab OH⁻-katalüüsitud PC hüdrolyüsi. Rakupotentsiaalidel $\Delta E \geq 4,0$ V eralduvad propüleen, CO₂, etüleen ja CO viitavad PC otsesele elektrokeemilisele lagunemisele [24].

Mahtuvuslik käitumine elektroodi pinnal mittevesilahuste korral erineb vesilahustest järgmiste omaduste poolest: solvendi dielektriline läbitavus, solvendi molekulide dipoolmoment, solvendi molekulide suurus ja kuju, ionide erinev adsorptsioon vesi- ja mittevesilahustest erineva solvatatsioonienergia ja geomeetria tõttu, solvendi molekulide intermolekulaarne struktuur (nt H-sidemete puudumine) jne [1].

2.3.1 Solventide valik

Kommertsiaalselt on elektrolüüdi solvendina SK-des enim kasutusel atsetonitriil (AN), mis on seni kasutuselolevatest parim orgaanilist päritolu solvent võrreldes gamma-butürolaktooni (GBL) ja proüleenkarbonaadiga (PC) (Tabel 1). Eriliselt häid tulemusi saadakse tetraalküülammoonium katiooni sisaldavate elektrolüütide kasutamisel AN-is [1,21,22,29–37]. Samas on AN äärmiselt mürgine ja tuleohtlik, mistõttu on selle kasutamine Jaapanis keelatud [38,39], ning lisaks on GBL psühhotroopne aine [40]. PC on aga märksa viskoossem ning kitsama töötemperatuurivahemikuga (–25 kuni 70 °C) kui AN (–40 kuni 70°C) [39], mistõttu otsitakse SK-desse alternatiive solventsegude näol [20,32–35,41–47]. Paljudel juhtudel on eeskujuks Li-ioon patareides kasutatavad solventsegud nagu EC:DMC (etüleenkarbonaat:dimetüülkarbonaat) [48], kuigi Li-ioon patareides on vajalik osaline elektrolüüdi lagunemine negatiivsel elektroodil selleks, et moodustuks nn tahke-elektrolüüdipiirpind (SEI – *Solid Electrolyte Interphase*), mis võimaldab pöörduvat Li-ioonide interkaleerumist grafiidi kihtide vahele ja takistab elektrolüüdi edasist lagunemist [49–52].

Na-soolade käitumise uurimiseks kvaternaarse solventsegu koostises valiti selles töös erinevate karbonaatide ning estri solventsegu, mille omadused on esitatud Tabel 1. Tsüklilised karbonaadid (PC, EC) sobivad kõrge dipoolmomendi ja dielektrilise konstandi tõttu SK-des

solventideks, kuid kõrge viskoossuse tõttu ei saa neid madalatel temperatuuridel rakendada. Kõrge voolavusega lineaarse karbonaadi (antud töös DMC) lisamine parandab mitmekomponentse solventseguioonjuhtivust. Madalatel temperatuuridel lisatakse elektrolüüdi viskoossuse vähendamiseks erinevaid estreid (antud töös EA) [35,50]. Waldeni reegli kohaselt on elektrolüüdi juhtivus pöördvõrdelises sõltuvuses selle viskoossusest. EC ei eraldu mitmekomponentsest lahusest tahke faasina ka sulamistemperatuurist (39 °C) märkimisväärselt madalamatel temperatuuridel [52]. Kõigil valitud solventidel on kõrgem oksüdatsioonipotentsiaal, võrreldes AN-iga, mis peaks võimaldama mõnevõrra suurema rakupotentsiaali korduvat rakendamist.

Tabel 1. Erinevate solventide füüsikalised parameetrid [35,41,53–61].

Solvent	μ / D	ε / (25°C)	T_{sul} / °C	T_{keem} / °C	η / mPa s	ΔE / V
H ₂ O	1,85	78,4	0	100	1	< 1,23
AN	3,53	35,95	−49	82	0,34	3,8
GBL	4,23	39	−43,5	204	1,73	5,2
PC	4,94	64,92	−54	242	2,53	4,3
EA	1,82	6	−83,8	77,1	0,423	–
VC	4,57	126	22	162	–	–
EC	4,9	90 (40 °C)	39	248	1,86 (40 °C)	5,2
DMC	0,88	3,12	3	90	0,59	5,1

μ – dipoolmoment, ε – dielektriline läbitavus, T_{sul} – sulamistemperatuur, T_{keem} – keemistemperatuur, η – viskoossus, ΔE – oksüdatsiooni potentsiaal.

Vinüleenkarbonaadi (VC) rakendatavust Li-ioon patareides on laialdaselt uuritud [50,62–78], küll aga mitte SK-des. Li-ioon patareides kasutatakse VC-d SEI moodustajana ja on täheldatud, et juba mõne protsendine lisand vähendab nn pöördumatut mahutavust (SEI moodustumiseks kulutatav laeng) [62] ja vähendab gaasi eraldumist [50].

SK-s pakub VC huvi kõrge dipoolmomendi, ülikõrge dielektrilise läbitavuse ja kõrge keemistemperatuuri tõttu (Tabel 1), samuti võiks SEI moodustamise võime stabiliseerida elektroodi pinda ja kaitsta teisi solvendi komponente lagunemise eest. Siiski on oluline leida õige VC lisandi hulk, sest on näidatud, et 3% VC lisand EA solvendile põhjustab ligi 10 korda suurema gaasi eraldumise, kui 5% VC lisand. Lisades 1% VC-d tuli testrakku hoopiski ventileerida [50]. EA põhiline eesmärk on solventsegu viskoossuse ja sulamistemperatuuri

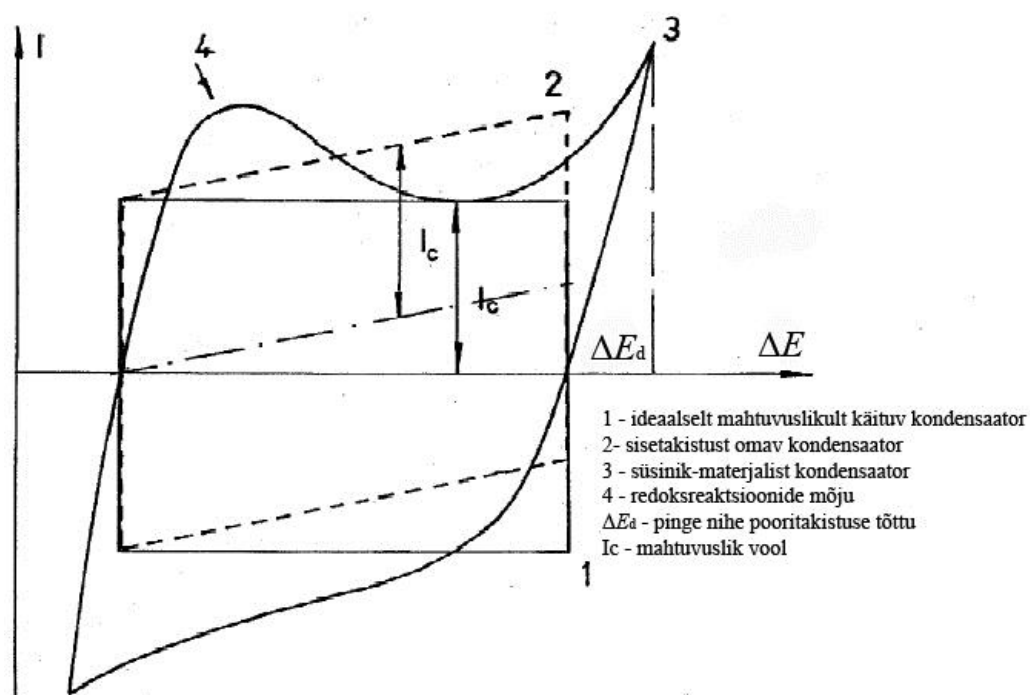
alandamine. Vaid ühel juhul on teada EA kasutamine ainsa solvendina kõrge kontsentratsiooniga elektrolüüdisegus [79].

2.4 Elektrokeemilised uurimismeetodid

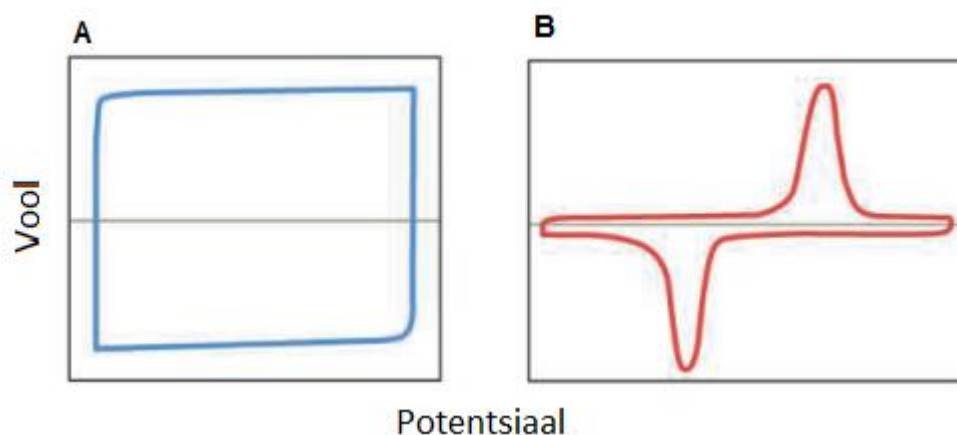
2.4.1 Tsükliline voltamperomeetria (CV)

Tsüklilise voltamperomeetria meetodi puhul muudetakse uuritava süsteemi potentsiaali ajas lineaarselt ning mõõdetakse potentsiaali muutusest põhjustatud süsteemi läbivat voolu. Potentsiaali muutust ajas nimetatakse potentsiaali laotuskiiruseks (tähis ν , ühik $V s^{-1}$). Mõõtmistulemusi kujutatakse tsüklilise voltamperogrammina, kus y-teljel on voolutihedus (tähis j , ühik $A g^{-1}$ või $A cm^{-2}$) ja x-teljel 2-elektroodse mõõtmise korral rakupotentsiaal (tähis ΔE , ühik V) või 3-elektroodse mõõtmise korral tööelektroodipotentsiaal võrdluselektroodi suhtes (tähis E , ühik V) väärtus.

Ideaalse mahtuvusliku käitumise korral, kus toimub ainult EKK laadumine, on tsükliline voltamperogramm ristküliku-kujuline nagu on kujutatud graafikul 1 (Joonis 9).



Joonis 9. Ideaalsete ja reaalsete mahtuvuslike süsteemide võrdlus [30].



Joonis 10. Superkondensaatori (A) ja patarei (B) voltamperogrammid [80]. SK tsükliline voltamperogramm on ideaalse mahtuvusliku käitumise korral ristkülikukujuline ja patarei korral kahe piigiga, mille pindalad on võrdsed, kuid erineva voolu suunaga.

Tsükliliste voltamperogrammide abil on võimalik hinnata faradirotsesside (oksüdeerumine/redutseerumine) pöörduvust. Kui on tegu pöörduva protsessiga, siis on vastavalt Nernsti võrrandile laadimise ja tühjenemise kõveratel oksüdeerumis-/redutseerumisvoolu piigid omavahel nihkes $59/n$ mV, kus n tähistab reaktsioonis üleminevate elektronide arvu [81].

Kondensaatori mahtuvus on arvutatav valemist:

$$C = \frac{I}{\nu}, \quad (7)$$

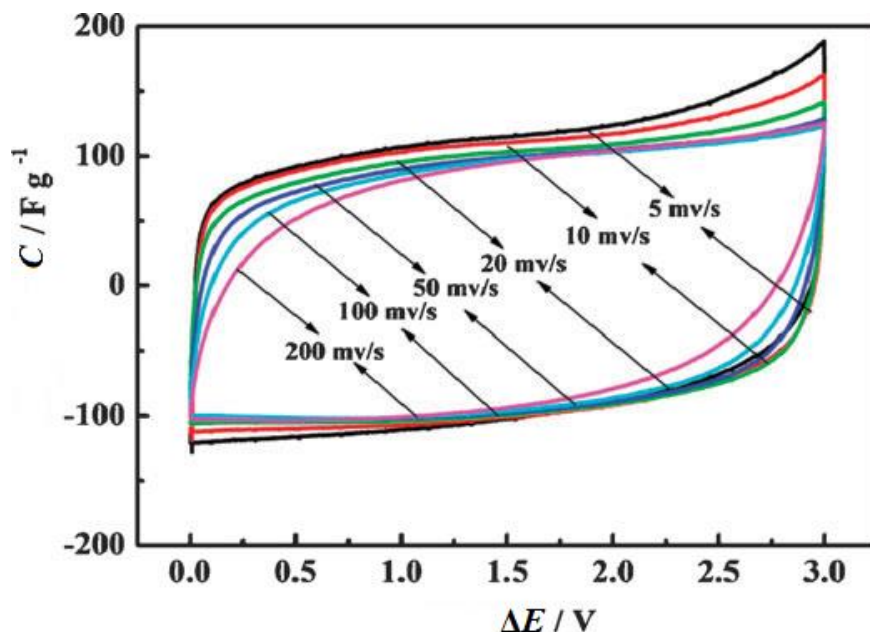
kus I on registreeritud voolutugevus (A) ja ν on potentsiaali laotuskiirus (V s^{-1}) [82]. Antud valem kehtib EKK süsteemi tasakaalulise mahtuvuse leidmiseks eeldusel, et mõõteraku mahtuvus on konstantne ja EKK sisetakistus läheneb nullile, st valemit saab kasutada vaid väikestel potentsiaali laotuskiirustel, mille korral voolu väärtused ja kaasnev oomiline pingelangus on väikesed [1]. Sümmeetrilises 2-elektroodses süsteemis saab ühe elektroodi gravimeetrilise mahtuvuse C_g (F g^{-1}) arvutada valemist

$$C_g = \frac{2C}{m}, \quad (8)$$

kus m on aktiveeritud süsiniku mass ühe elektroodi kohta. Valem (8) eeldab, et mõlema elektroodi mahtuvused on võrdsed.

SK testsüsteemis erinevatel potentsiaali laotuskiirustel saadud tsükliliste voltamperogrammide võrdlemisel, mis on esitatud arvutatud mahtuvuse sõltuvusena rakupotentsiaalst, on võimalik näha poorse struktuuri ning kontakttakistuse ja separaatori

takistuse mõju laadimiskiirusele (Joonis 11). Suurematel potentsiaali laotuskiirustel salvestatakse elektrodipotentsiaali muutuse kohta väiksem laeng, st arvatud mahtuvus on mõnevõrra väiksem [82], kuna süsteemi takistuslike komponentide mõju on märgatavam ning registreeritud voolutihedus on samuti väiksem, võrreldes aeglaste laotuskiirustega. Kiirel potentsiaalimuutusel on ionide massiülekanne liiga aeglane tasakaalulise adsorptsiooni püstitumiseks [1].



Joonis 11. Elektroodi mahtuvusena väljendatud tsüklilise voltamperogrammi kuju sõltuvus potentsiaali laotuskiirusest [83].

Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmisel 2-elektroodses testrakus arvutatakse voolu väärtusest ühe elektroodi gravimeetriline mahtuvus C_g ($F g^{-1}$) valemi

$$C_g = \frac{2I}{vm_{el}} \quad (9)$$

abil, kus I on voolutugevus (A), v potentsiaali laotuskiirus ($V s^{-1}$) ja m_{el} ühe elektroodi mass.

3- elektrodsete mõõtmiste j väärtustest arvutatakse C_g valemi

$$C_g = \frac{jS_{el}}{vm_{el}} \quad (10)$$

abil, kus S_{el} tööelektroodi pindala ja m_{el} tööelektroodi mass.

2.4.2 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS)

Süsteemi elektriliselt mõjutades toimuvad mõõterakus erinevad elektrokeemilised protsessid, mis annavad omakorda elektrilise vastuse tekkinud muutusele. Elektroodi

pinnaprotsesse ja faradi reaktsioone on võimalik väga täpselt kirjeldada elektrodile rakendatud vahelduvpingest põhjustatud vahelduvvoolu jälgimise abil [84].

EIS-is rakendatakse süsteemile sinusoidaalset pinget:

$$\Delta E(t) = \Delta E_0 \sin \omega t, \quad (11)$$

kus ΔE_0 on vahelduvpinge signaali amplituud, ω vahelduvvoolu ringsagedus ($2\pi f$) ja t aeg. Mõõdetakse muutusele vastuseks tekkiva voolu sõltuvust ajast:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta), \quad (12)$$

kus I_0 on voolu algväärtus ja θ faasinurk pinge ja voolu vektorite vahel. Takisti korral $\theta = 0^\circ$ ja ideaalselt mahtuvuslikult käituvast süsteemis $\theta = -90^\circ$ [1]. Seega

$$I(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{Cd(\Delta E(t))}{dt} = \omega C \Delta E_0 \cos \omega t, \quad (13)$$

kus dq on laengu hulk.

Ohmi seaduse ($\Delta E = IR$) põhjal omab $1/\omega C$ takistuse ühikut, kuid erinevalt R -ist selle väärtus langeb sageduse suurenedes. Seega saab mahtuvusliku elemendi impedantsi imaginaarosa Z'' väljendada järgnevalt [1]:

$$Z'' = -\frac{1}{\omega C}, \quad (14)$$

kus ω tähistab voolu ringsagedust ja C mahtuvust [1]. Võrrandite (11) ja (12) ning Ohm'i seaduse põhjal on takistusliku elemendi signaal väljendatav kui impedantsi reaalsosa:

$$Z' = R \quad (15)$$

Eelnevate võrrandite kombineerimisel saab impedantsi (komplekstakistuse) summaarse võrrandi:

$$Z = \frac{\Delta E(t)}{I(t)} = R - \frac{j}{\omega C} = Z' + jZ'', \quad (16)$$

kus $j = \sqrt{-1}$ ja Z'' on süsteemi mahtuvuslik takistus.

Impedantsi moodul arvutatakse võrrandist

$$|Z| = \sqrt{R^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}}. \quad (17)$$

EIS mõõtmistulemustest arvutatavatest suurustest on elektrokeemiliste süsteemi üks olulisemaid näitajaid järjestikmahtuvus C_s , mis avaldub võrrandina:

$$C_s = -\frac{1}{\omega Z''}. \quad (18)$$

C_s võib defineerida ka kompleksmuutuja kujul, kus C' on mahtuvuse reaalosa ja C'' imaginaarosa.

$$C_s = C' - jC'' \quad (19)$$

$$C' = \frac{-Z''}{\omega|Z|^2} \quad (20)$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega|Z|^2} \quad (21)$$

Imaginaarmahtuvuse maksimumile vastavatest sagedustest arvutatakse karakterseid ajakonstandid valemi

$$\tau_R = \frac{1}{2\pi f_{\max}}, \quad (22)$$

abil, kus f_{\max} tähistab C'' maksimumile vastavat sagedust. τ_R näitab kui palju aega kulub süsteemil 50% salvestatud energia vabastamiseks.

2.4.3 Konstantse voolu meetod (CC)

Konstantse voolu meetodit kasutatakse enim süsteemi ajalise stabiilsuse hindamiseks. Süsteemi laetakse ja tühjendatakse kindlas potentsiaalide vahemikus konstantse voolutugevuse juures. Antud meetodi abil on võimalik arvutada laenguhulka, mahtuvust, oomilist pingelangust ja teisi parameetreid. Salvestuv laengu hulk dq on arvutatav ΔE , t -kõveralt, kasutades valemit

$$dq = \int_{t_1}^{t_2} Idt \quad (23)$$

järgi. Üldjuhul on mõõdukate voolutugevuste korral SK ΔE , t -sõltuvused lineaarsed.

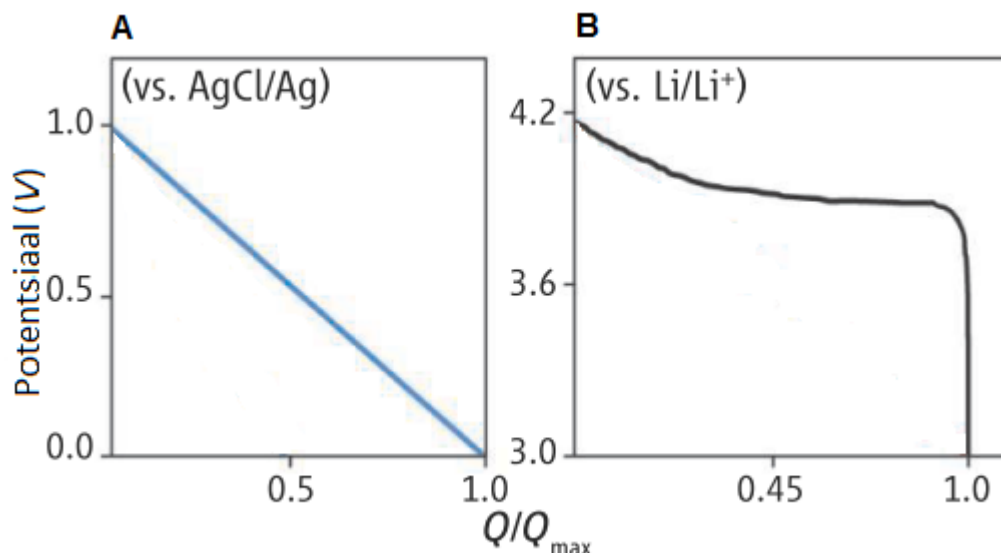
Süsteemi mahtuvus arvutatakse laadimis- ja tühjenemiskõverate tõusust ehk võrrandist

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta E}. \quad (24)$$

Antud töös on kasutatud ühe elektroodi kohta laadimis- ja tühjendamismahtuvuste arvutamiseks valemit

$$C_c, C_D = \frac{2It}{m_{el}\Delta U}, \quad (25)$$

kus t on aeg (s), m_{el} ühe elektroodi mass (g), ja ΔU laadimise/tühjendamise rakupotentsiaalide vahemik (V).



Joonis 12. Konstantse voolu meetodil saadud potentsiaali ja salvestatud laengu sõltuvuse graafikud SK (A) ja patarei (B) korral [80]. Ideaalse mahtuvusliku käitumise korral on süsteemis salvestatav laeng lineaarses sõltuvuses rakupotentsiaalist. Kõrvalekalle lineaarsusest viitab faradiprotsessiga kaasnevale elektroni ülekandele. Platoo graafikul B viitab elektroodireaktsioonile, millel põhineb energia salvestamine patareides.

2.4.3.1 Ajalise stabiilsuse testimine kiirendatud vanandamise meetodil (*floating test*)

Elektrokeemiliste seadmete ajalise stabiilsuse ja eluea hindamiseks on mitmeid meetodeid. Enamik neist hõlmavad konstantse voolu meetodit nagu eespool mainitud. Siiski on leitud, et uuritava elektrokeemilise süsteemi vananemist saab traditsioonilise konstantse vooluga tsükleerimise asemel kiirendada, kui enamuse aega hoida rakku nimipotentsiaalil ja vahepeal mõõta konstantse vooluga testimise tsükleid [85]. Vastavat meetodit nimetatakse kiirendatud vanandamiseks (*floating testiks*).

Antud töös laeti testrakk konstantse vooluga rakupotentsiaalile $\Delta E = 3,0$ V ja hoiti sellel 20 min ning seejärel laeti sama vooluga tühjaks. Seda protsessi teostati 20 korda. Järgnevatel tsüklitel pikendati hoidmisaega 5 tunnini.

Elektroodil salvestatud või vabastatud laengutihedus arvutati valemist

$$Q_C; Q_D = \frac{I\Delta t}{m_{el}}, \quad (26)$$

kus Q_C ja Q_D on vastavalt täis- ja tühjakslaadimise laengutihedused ($C\ g^{-1}$), I voolutugevus (A), Δt täis- või tühjakslaadimiseks kulunud aeg (s) ning m_{el} ühe elektroodi mass (g).

2.4.4 Konstantse võimsuse meetod (CP)

Elektrokeemilise süsteemi energia- ja võimsustiheduse iseloomustamiseks sobib konstantse võimsuse meetod. Elektrokeemiliste süsteemide omavaheliseks võrdlemiseks paigutatakse süsteemide energia- ja võimsustiheduste väärtused logaritmilisse teljestikku ehk Ragone'i graafikule [86]. Ragone'i graafikul asuvad superkondensaatorid kõrge võimsustiheduse, kuid madalama energiatiheduse alas ja patareid vastupidi kõrge energiatiheduse ja madala võimsustiheduse alas. Võimsus on seotud ΔE ja I -ga võrrandi

$$P = I\Delta E \quad (27)$$

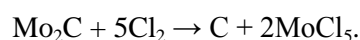
kaudu. Võrrandi (27) põhjal võiks I lõpmatul suurendamisel kasvada võimsus lõpmatult, kuid tegelikkuses ΔE kahaneb I suurenedes süsteemi sisetakistusest põhjustatud oomilise pingelanguse ja kineetilise polarisatsiooni (kondensaatorites ideaalse mahtuvusliku käitumise korral) tõttu. Potentsiaali langus põhjustab ka võrrandist (5) tulenevalt energia vähenemist, mille tõttu on elektrokeemiliste süsteemide Ragone'i kõverad logaritmilises teljestikus „konksu“-kujulised [1,7,82,86].

3 EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Elektroodimaterjali süntees ja elektroodide valmistamine

Kõikides elektrokeemilistes mõõtmistes kasutati elektroodimaterjalina molübdeenkarbiidist (Mo_2C) kõrgtemperatuurisel kloreerimisel sünteesitud süsinikku $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$.

$\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ sünteesimiseks asetati molübdeenkarbiid (Sigma-Aldrich, $\rho = 9,12 \text{ g cm}^{-3}$, -325 mesh) kvartsreaktorisse ja kuumutati 4,5 h Cl_2 voolus 800°C juures, (Cl_2 voolukiirus oli 50 ml min^{-1}). Toimus reaktsioon järgneva lihtsustatud reaktsioonivõrrandi järgi:



Kõrvalprodukt MoCl_5 eemaldati kloori vooluga ning reaktsioonile järgnevalt puhastati reaktor üleliigsest kloorist ja gaasilistest kõrvalproduktidest argooni vooluga. Nii vahepealne kuumutamine kui jahutamine toimusid argooni keskkonnas (voolukiirusel 500 ml min^{-1}). Saadud süsinikpulbrit töödeldi H_2/He (1:4) seguga 900°C juures 1,5 tundi, et dekloreerida pulber ning eemaldada hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad poorse süsiniku pinnalt. $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ saagis oli ~90% teoreetilisest [87].

$120 \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$ paksused elektroodid valmistati rullpressil pastast, mis sisaldas massi järgi 95% süsinikmaterjali $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ ja 5% polütetrafluoroetüleen (PTFE, 60% vesilahus (Aldrich)) sideainena. Õhuke ($\sim 2 \text{ }\mu\text{m}$) Al- või Cu-kiht sadestati füüsikalise sadestamise (*magnetron sputtering*) meetodil (AJA International) ühele elektroodi küljele, et saavutada parem elektriline kontakt elektroodide ja voolukollektori vahel ning vähendada oomilist pingelangust SK testtrakkudes.

3.1.1 Elektroodimaterjali karakteriseerimine röntgendifraktsiooni ja skaneeriva elektronmikroskoopia meetoditel

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) teostati Bruker D8 difraktomeetril (Bruker Corp.), rakendades $\text{CuK}\alpha$ kiirgust $0,01^\circ$ mõõtesammuga ning loendusajaga 2 s kasutades asenditundlikku LynxEye detektorit. Leiti, et $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ on praktiliselt amorfne, kuid XRD difraktogrammil (Lisa 1) esineb kaks laia grafiidile iseloomulikku piiki. (002) grafiiditahu piik $2\theta \sim 23^\circ$ vastab paralleelsetele grafeeni kihtidele ja (100)/(101) tahu piik $2\theta \sim 43^\circ$ asendil kirjeldab grafeeni kihtide kahedimensionaalset sümmeetriat [87].

Skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) ülevõtted tehti valmisrullitud elektroodikihi pinnalt. C(Mo₂C) puhul on hästi eristatavad üksikud süsiniku osakesed mõõtmatega 0,5 kuni 5 µm (Lisa 2).

3.1.2 Gaasi sorptsiooni analüüs

Kasutatud süsinikmaterjali ja sellest valmistatud elektroodi eripinna määramiseks ning mikrostruktuuri iseloomustamiseks kasutati Micromeritics ASAP 20 füüsikalise sorptsiooni analüsaatorit. Enne mõõtmisi kuumutati materjali vaakumis tund aega temperatuuril 90 °C, seejärel tõsteti temperatuuri 10 °C min⁻¹ programmiga 350 °C juurde, millel hoiti proovi 12 tundi. Mõõtmised teostati vedela N₂ temperatuuril (−196 °C) ning N₂/He osarõhkude suhtel 1. N₂ sorptsiooni andmetest erinevate arvutusmodelite Brunauer-Emmett-Teller (BET), *t*-meetod, mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria (NLDFT – *non-local density functional theory*) rakendamisel saadud karakteristikud on esitatud Tabel 2, ning poorijaotusfunktsioonid Lisa 3.

Tabel 2. C(Mo₂C) pulbri ning rullitud elektroodi poorsuse karakteristikud.

Materjal	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{\text{micro}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{tot}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
C(Mo ₂ C) pulber	1680	1560	1,2	1,4
C(Mo ₂ C) elektrood	1535	1479	1,1	1,1

S_{BET} – BET eripind, S_{micro} – *t*-meetodi mikropooride pindala, V_{micro} – *t*-meetodi mikropooride ruumala, V_{tot} – summaarne pooride ruumala.

Tabel 2 esitatud andmete põhjal on C(Mo₂C) praktiliselt mikropoorne materjal mõningase hulga mesopooridega. Rullimise meetodil valmistatud C(Mo₂C) elektroodil on suurem osa ligipääsetavast poorsusest säilinud ehk pooripindala ja -ruumala muutus on väike (Tabel 2, Lisa 3).

3.2 Eksperimentaalsed süsteemid

Uuritavad testsüsteemid komplekteeriti kuivkapis Labmaster sp (MBraun, Saksamaa) väga puhastel ja kuivadel tingimustel (Ar atmosfäär, O₂ ja H₂O sisaldused alla 0,1 ppm), kus hoiti ka elektroode ning valmistati elektrolüüdid. Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati 2-elektroodseid hermeetilisi roostevabast terasest testrakke EL-Cell Combi (EL-Cell GmbH, Saksamaa) ja 3-elektroodseid roostevabast terasest testrakke HS 3-E Test Cell (Hohsen Corp, Jaapan), et testsüsteem oleks kauakestvate katsete ajal väliste gaaside suhtes suletud. 2-

elektroodsetes testtrakkudes oli elektroodide geomeetriline pindala $2,545 \text{ cm}^2$. 3-elektroodsetes testtrakkudes olid töö- ja abielektroodi geomeetrilised pindalad vastavalt 0.28 cm^2 ja 2 cm^2 . Kõigis katsetes kasutati mõlema elektroodina eelpool mainitud $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ elektroode.

3.2.1 Na-soolad 4-komponentses solventsegus

1 M Na-soolade lahused valmistati kvaternaarses solventsüsteemis, mis koosnes etüleenkarbonaadist (EC, 99%, veevaba, Sigma-Aldrich), propüleenkarbonaadist (PC, 99,7%, veevaba, Sigma-Aldrich), dimetüülkarbonaadist (DMC, $\geq 99\%$, veevaba, Sigma-Aldrich) ja etüületanaadist (EA, Merck, Selectipur[®]). Solvendid EC, PC, DMC ja EA segati ruumalasuhtes 1:1:1:0,5. Uuritavateks elektrolüüdi sooladeks olid naatriumheksafluorofosfaat (NaPF_6 , 98%, Aldrich), naatriumperklooraat (NaClO_4 , $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), naatriumbisfluorosulfonüülimiid ($\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (NaFSI), 99,7%, Solvionic) ning 0,9 M NaFSI lahus 0,1 M NaPF_6 lisandiga (NaFSI+ NaPF_6). NaFSI-d testiti asümmeetrilises patarei-tüüpi süsteemis, kus positiivsel elektroodil oli volukollektor alumiiniumist ja negatiivsel elektroodil vasest (Tabel 3), kuna FSI^- ioon reageerib alumiiniumiga ning PF_6^- lisand [88] ei inhibeerinud Al lahustumist piisaval määral. Separaatorina kasutati mesopoorset polüpropüleenist 25 μm paksust membraani (Celgard 2400), mis on antud solventides kasutamiseks sobivaimast polümeermaterjalist (Tabel 3).

3.2.2 Vinüleenkarbonaadi lisandiga solventsegud

Antud töö teises osas testiti erinevaid 2- ja 3-komponentseid solventsegusid toatemperatuuril. Kasutati propüleenkarbonaati (PC), etüületsetaati (EA) ja vinüleenkarbonaati (VC, 97%, Aldrich). Solventide ruumalasuhted on toodud Tabel 3. Ainult PC-d sisaldavates mõõterakkudes tuli kasutada klaasfiibrist separaatorit (260 μm , EL-Cell GmbH), kuna polüpropüleenist Celgard 2400 separaatorit PC ei märga piisavalt hästi.

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati mitmekanalilist potentsiostaati/galvanostaati/sagedusanalüsaatorit Parstat MC 1000 (Princeton Applied Research, USA). Impedantsi kõverate mõõtmisel rakendati 5 mV modulatsiooniga vahelduvpinget sageduste vahemikus $3 \times 10^5 \dots 1 \times 10^{-3} \text{ Hz}$. Eksperimentaalsete andmete töötlemiseks kasutati VersaStudio ja ZView 3.3b tarkvara.

Tabel 3. Kasutatud mõõtesüsteemide koostised ja tähistused.

Tähistus	Sool	Solvendisegu (ruumala järgi)	Positiivne elektrood	Negatiivne elektrood	Separaator
PC	1M NaPF ₆	PC	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Klaasfiiber (0.26 mm)
PC:EA	1M NaPF ₆	PC:EA (1:1)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400
EC:DMC	1M NaPF ₆	EC:DMC (1:1)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400
PC + 5% VC	1M NaPF ₆	PC:VC (19:1)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Klaasfiiber (0.26 mm)
PC:EA + 5% VC	1M NaPF ₆	PC:EA:VC (19:19:2)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400
PC:EA + 2% VC	1M NaPF ₆	PC:EA:VC (49:49:2)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400
PC:EA + 1% VC	1M NaPF ₆	PC:EA:VC (99:99:2)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400
PC:EA + 0.5% VC	1M NaPF ₆	PC:EA:VC (199:199:2)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400
PC:2EA + 2% VC	1M NaPF ₆	PC:EA:VC (33:65:2)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400
NaFSI EC:DMC:PC:EA	1M NaFSI	EC:DMC:PC:EA (1:1:1:0,5)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Cu	Celgard 2400
NaFSI + NaPF ₆	0.9 M NaFSI +0.1 M NaPF ₆	EC:DMC:PC:EA (1:1:1:0,5)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400
NaPF ₆ EC:DMC:PC:EA NaPF ₆ -TS	1M NaPF ₆	EC:DMC:PC:EA (1:1:1:0,5)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400
NaClO ₄ EC:DMC:PC:EA NaClO ₄ -TS	1M NaClO ₄	EC:DMC:PC:EA (1:1:1:0,5)	C(Mo ₂ C) Al	C(Mo ₂ C) Al	Celgard 2400

4 KATSETULEMUSED NING NENDE ANALÜÜS

4.1 Kvaternaarsel solventsegul põhinevad elektrolüüdid laias temperatuurivahemikus

4.1.1 Juhtivuste mõõtmised

Elektrolüütide juhtivusi mõõdeti erinevatel temperatuuridel spetsiaalses platinast plaatelektroodidega juhtivusnõus, mille nõukonstant on $37,64 \text{ m}^{-1}$. Nõukonstandi määramiseks kasutati 0,1 M ja 0,01 M KCl standardlahuseid. Mõõtmised teostati temperatuurivahemikus -40 kuni $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Lisa 4 on esitatud Na-sooladel põhinevate elektrolüütide erijuhtivuse κ sõltuvused temperatuurist. NaFSI-ga elektrolüüdil on kõige kõrgem κ , ulatudes $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ juures 20 mS cm^{-1} , ning NaClO₄ κ on kõige väiksem. Leiti, et uuritavate elektrolüütide juhtivus sõltub oluliselt temperatuurist. Lisa 5 on välja toodud erinevate elektrolüütide κ väärtused $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ juures, millest ilmneb, et VC-lisand ei paranda lahuse juhtivust märgatavalt. PC:EA solventsegu juhtivus on ca 10% parem puhtast PC-st, kuid 5% VC lisamine omab marginaalset efekti. Samuti näib, et juhtivus VC kontsentratsioonist ei sõltu. Parimat juhtivust omab endiselt NaFSI lahus 4-komponentses solventsegus (EC:DMC:PC:EA 1:1:1:0,5 ruumala järgi)

4.1.2 NaFSI tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised 2- ja 3-elektroodses testsüsteemis

Enne SK testraku ehk 2-elektroodse süsteemi omaduste uurimist testiti NaFSI soolal põhinevat elektrolüüti 3-elektroodses süsteemis, et kirjeldada soola elektrokeemilist stabiilsust. Teiste soolade stabiilsust on testitud eelnevalt [89].

Lisa 6 näitab, et NaFSI süsteemis toimub alates $E = 3,7 \text{ V}$ (Li/Li⁺ võrdluselektroodi suhtes) ulatuslik oksüdeerumisreaktsioon. Kuna süsinikelektroodide voolukollektorid olid alumiiniumist, siis on see seletatav FSI-iooni ja alumiiniumi reageerimisega anoodisel polarisatsioonil [88,90]. Reaktsiooni toimumist soodustab Al-FSI ühendite hea lahustuvus karbonaatides [91]. Kirjanduse põhjal peaks olema Al korrosiooni võimalik inhibeerida PF₆⁻ aniooni lisamisega, näiteks lisandi kontsentratsioonil 0,1 M [88]. PF₆⁻ solvolüüsil moodustub vesinikfluoriidhape (HF), mille reaktsioonil alumiiniumoksiidiga (Al₂O₃) moodustub passiiveeriv alumiiniumfluoriidi (AlF₃) kiht. Lisa 6 põhjal NaPF₆ lisand mõnevõrra vähendab reaktsiooni intensiivsust, kuid vastava binaarse elektrolüüdi rakendamiseks

superkondensaatoris toimuvad siiski liiga ulatuslikud reaktsioonid. PF_6^- lisandiga süsteemis mõõdetud tsüklite 1, 5 ja 10 järgi reaktsiooni ulatus kasvab ajas ning tsükleerimise käigus väheneb süsteemi mahtuvus. See on tõenäoliselt põhjustatud süsinik-elektroodi pinna blokeerumisest reaktsiooniproductide poolt, mistõttu halveneb pooride ligipääsetavusioonidele.

Li-ioon patareide uurimisel on tavaline kasutada elektroodidel erinevaid voolukollektoreid. Negatiivsel elektroodil kasutatakse vaske, kuna alumiinium ja liitium moodustavad anoodisel polarisatsioonil Al-Li sulameid [92]. Positiivse elektroodi voolukollektorina on kasutusel alumiinium, kuna õhuke Al_2O_3 kiht kaitseb ülejäänud metalli korrodeerumise eest kõrgetel potentsiaalidel [93,94]. Vase puhul toimub positiivse elektroodi polarisatsioonil oksüdatiivne lahustumine, millega omakorda konkureerib elektrolüüdi lagunemisreaktsioon metalli pinnal [95]. Sellest tulenevalt katsetati NaFSI-d asümmeetriliste voolukollektoritega testsüsteemis. Lisa 7 kujutatud voltamperogrammide võrdlemisel on näha, et vase kasutamine on parandanud testsüsteemi elekrokeemilist käitumist, kuid võrreldes teiste uuritud elektrolüütidega (Lisa 8) toimuvad rakupotentsiaalidel $\Delta E \geq 2,7$ V märksa ulatuslikumad faradiprotsessid, mis annab tunnistust sellest, et endiselt reageerib FSI^- -ioon positiivse Al voolukollektoriga. Prooviti ka kahe vasest voolukollektoriga testsüsteemi, kuid pärast kümnet voltamperomeetrilist tsüklit oli positiivse elektroodi voolukollektor lahustunud ja süsteemi takistus liiga kõrge EKK salvestusmehhanismi toimimiseks.

Tõenäoliselt oleks NaFSI soolal põhinevat elektrolüüti mõttekas tulevikus testida grafiit- või süsiniknanotorudest voolukollektoriga elektroodidel [96–100].

4.1.3 Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised laias temperatuuride vahemikus

NaPF_6 ja NaClO_4 EC:DMC:PC:EA elektrolüütidel põhinevate testsüsteemide (vastavalt NaPF_6 -TS ja NaClO_4 -TS) tsüklilised voltamperogrammid mõõdeti potentsiaali laotuskiiruste ν vahemikus 1 kuni 100 mV s^{-1} ja rakupotentsiaalide ΔE vahemikus 0 kuni 3,4 V. Elektrokeemilisi omadusi uuriti temperatuuridel 60, 23, 0, –20, –30 ja –40 °C.

Lisa 9 põhjal on NaPF_6 -TS ja NaClO_4 -TS tsüklilistest voltamperogrammidest arvatud C_g väärtused $T = 23$ °C ja $\nu = 1$ mV s^{-1} juures väga sarnased, kuid $\nu = 100$ mV s^{-1} korral on NaPF_6 -TS C_g mõnevõrra väiksem. $\Delta E < 1,0$ V korral on NaClO_4 -TS mahtuvus väiksem kui NaPF_6 -TS, mida võib seletada ClO_4^- anioonide kõrgema solvatatsioonienergiaga võrreldes PF_6^- anioonidega [101–103]. Sellest tulenevalt on madala ΔE korral

elektrostaatilised jõud liiga nõrgad eemaldamaks ClO_4^- anioonidelt osalist solvaatkatet, mistõttu esineb väiksema ulatusega anioonide adsorptsioon $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ süsiniku poorses struktuuris, võrreldes PF_6^- anioonidega. Sarnast efekti on täheldatud Na-sooladega binaarsetes solventsegudes [89].

Lisa 10 on kujutatud $\text{NaPF}_6\text{-TS}$ tsüklilised voltamperogrammid erinevatel temperatuuridel ning potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$. Toatemperatuurist (23°C) kuni -30°C käitub süsteem ideaalselt mahtuvuslikult ning C_g väärtus on selles vahemikus praktiliselt muutumatu (kuni $\sim 120 \text{ F g}^{-1}$). Temperatuuril -40°C aga C_g märgatavalt väheneb ($\sim 70 \text{ F g}^{-1}$), mis on tingitud solvateeritud ionide (eelkõige anioonide) difusiooni aeglusest ning võimalikust osalisest soola väljasadenemisest. Temperatuuril 60°C toimub juba $\Delta E \geq 1,5 \text{ V}$ C_g järsk suurenemine, mille käigus tõenäoliselt solvendid lagunevad. Samas aga ei toimu elektroodi pinna blokeerumist/passiveerumist kuna tühjakslaadimisel on mahtuvus kõrge, isegi kõrgem kui madalamatel temperatuuridel.

Lisa 11 põhjal säilitab $\text{NaPF}_6\text{-TS}$ temperatuuril 0°C ning $\nu \leq 10 \text{ mV s}^{-1}$ ligilähedaselt ideaalse mahtuvusliku käitumise, kuid 50 ja 100 mV s^{-1} korral toimuv graafikute moondumine viitab, et vähenenud elektrolüüdi juhtivuse (Lisa 4) ning suurenenud viskoossuse tõttu ei ole sellistel ν väärtustel ionide massiülekanne piisavalt kiire ning süsteem ei ole võimeline enam saavutama tasakaalulist mahtuvust. Kui $T = -30^\circ\text{C}$ (Lisa 12), on muutused veelgi märgatavamad – kõrgemate ν väärtuste korral on tsüklilised voltamperogrammid ellipsoidse kujuga. Laotuskiirustel 50 ja 100 mV s^{-1} on CV-d veelgi kitsamad ja süsteemi sisetakistuse mõju on ülioluline. Potentsiaali laotuskiirustel 1 mV s^{-1} ja 5 mV s^{-1} on aga graafikud mõlemal temperatuuril peaaegu identsed, mis tähendab, et uuritud elektrolüüt on laias temperatuuri vahemikus rakendatav.

Saavutatud $\text{NaPF}_6\text{-TS}$ C_g väärtused on võrreldavad samade elektrodidega teistes elektrolüütides teostatud mõõtmiste tulemustega: $1 \text{ M } (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{BF}_4 + \text{AN}$ -is ($C_g < 140 \text{ F g}^{-1}$) [104], 1-etüül-3-metüül-imidasoolium tetrafluoroboraat ehk EMImBF_4 ioones vedelikus ($C_g \leq 130 \text{ F g}^{-1}$) [105] ja teistes Li-sooladel põhinevates elektrolüütides ($C_g < 125 \text{ F g}^{-1}$) [106–108].

Lisa 13 illustreerib $\text{NaClO}_4\text{-TS}$ tsüklilisi voltamperogramme erinevatel temperatuuridel ning $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ juures. Ristkülikusarnane ideaalsele mahtuvusele viitav kuju esineb temperatuuridel $0\ldots 23^\circ\text{C}$ ja $\Delta E \leq 3,0 \text{ V}$ korral. 60°C juures toimub mahtuvuse peaaegu eksponentsiaalne kasv, mis viitab elektrolüüdi lagunemisreaktsioonide algusele.

Lisa 14 näitab, kuidas 0°C juures ja $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ korral käitub $\text{NaClO}_4\text{-TS}$ peaaegu ideaalselt mahtuvuslikult, kuid alates 5 mV s^{-1} hakkab graafik moonduma ehk uuritav süsteem

ei jõua sellistel potentsiaali laotuskiirustel tasakaalustuda vähenenud ionjuhtivuse ja suurenenud viskoossuse tõttu, mis aeglustab massiülekannet elektroodi pinnale.

Lisa 15 kujutab NaClO_4 -TS käitumist $-20\text{ }^\circ\text{C}$ juures. On näha, et juba $v = 1\text{ mV s}^{-1}$, korral ei jõua adsorptsiooni tasakaal püstituda ning süsteem ei käitu ideaalselt mahtuvuslikult, sest suurenenud viskoossuse tõttu on elektroodi maatriksis ionide transport väga aeglane. Sellele lisaks on ClO_4^- ionid rohkem solvateeritud kui PF_6^- ionid ning $\text{Na}^+\text{ClO}_4^-$ ionpaari moodustamise võime kõrgem. Potentsiaali laotuskiirustel 50 ja 100 mV s^{-1} laengu salvestamist praktiliselt ei jõua toimuda. Äärmiselt väike mahtuvuse väärtus ($C_g \leq 5\text{ F g}^{-1}$) $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$ korral (pole näidatud) viitab võimalikule soola välja sadenemisele lahusest madalatel temperatuuridel.

Elektrolüütide juhtivuse mõõtmiste põhjal on NaClO_4 soolal põhinev elektrolüüt vaid mõnevõrra madalama juhtivusega, kuid poorsetes elektrootides toimuv elektrolüüdi solvateeritud ionide transport madalatel temperatuuridel on ClO_4^- anioonide puhul tunduvalt aeglasem kui PF_6^- anioonidel. Seega elektrolüüdi vaba lahuse faasi juhtivus ei anna piisavalt informatsiooni reaalses poorses elektrokeemilises süsteemis rakendatavuse kohta.

Selleks, et õigustada 4-komponentse solventsüsteemi kasutamist, teostati võrdlusemõõtmised NaPF_6 -ga binaarses solventsegus ($\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1)). Temperatuuril $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ on mõlema elektrolüüdiga segude tsüklilised voltamperogrammid sarnased, aga vaid $v = 10\text{ mV s}^{-1}$ korral on 4-komponentse testsüsteemi mahtuvus mõnevõrra väiksem (Lisa 16). Alandades katse temperatuuri $-20\text{ }^\circ\text{C}$ -ni, tuleb välja kvaternaarse solventsegu selge eelis binaarse ees (Lisa 17). Juba potentsiaali laotuskiirusel $v = 1\text{ mV s}^{-1}$ hakkab binaarse seguga testsüsteemi tsüklilise voltamperogrammi kuju moonduma, viidates elektrolüüdilahuse viskoossuse tõusule ja ioonde transpordi kiiruse aeglustumisele. Potentsiaali laotuskiirustel $v \geq 10\text{ mV s}^{-1}$ laengu salvestamist enam praktiliselt ei toimu. Seega EA ja PC lisamine vähendab elektrolüüdi viskoossust ning tõstab ionjuhtivust.

4.1.4 Impedantsi mõõtmised

Na-sooladel ning kvaternaarsel solventsegul põhinevate elektrolüütidega süsteemide Nyquisti kõveratel (Lisa 18 ja Lisa 19) esinevad kõrgsageduslikus osas represseeritud ehk „laialivajunud“ poolkaared sagedustel $f > 200\text{ Hz}$, mis kirjeldavad segakineetilisi protsesse makro- ja mesopoorse süsiniku pinnal. Samuti annavad oma osa represseeritud poolkaarte moodustumisse ka õhukese passiveeriva kihi moodustumine sadestatud alumiinium voolukollektoritele, SEI moodustumine negatiivsele elektrootile, solvateeritud ionide difusioon ja adsorptsioon makro- ning mesopoorides [44,84,107,109–111]. Temperatuuri

alanedes tõuseb järjestiktakistuse (R_s) ehk kõrgsagedusliku ($f \rightarrow \infty$) Z' väärtus elektrolüüdi juhtivuse alanemise ja separaatori takistuse tõttu. Laiemad poolkaared esinevad Nyquisti kõveratel madalamatel temperatuuridel laenguülekande ning massidifusiooni takistuse kasvu tõttu. Järjestiktakistuse R_s väärtused käesolevas töös uuritava kvaternaarse solventsegu või binaarse EC:DMC segu [89] korral on ligi 2,5 korda kõrgemad, võrreldes samade elektrootidega (800 °C juures kloreerimisel sünteesitud $C(Mo_2C)$) 1 M $(C_2H_5)_3CH_3BF_4$ + AN sisaldava süsteemi korral [104].

Difusioonlimiteeritud ala (-45° tõus Nyquisti graafikul $f = 0,1 \dots 100$ Hz) pikenemine T alanedes on seotud ionide difusiooni aeglustumise ehk elektrolüüdi juhtivuse vähenemisega. R_s suureneb temperatuuri vähenedes, kuna elektrolüüdi vaba faasi juhtivus väheneb (Lisa 4) ning tõenäoliselt mõnevõrra suureneb ka elektrootide efektiivne takistus [32,84,110–112]. Mõlemal Nyquisti graafikul (Lisa 18 ja Lisa 19) on näha tugevat korrelatsiooni testsüsteemi temperatuuri ja nn poorse takistuse ala pikkuse vahel, st käänupunkti (f_k) sagedus alaneb madalamatel temperatuuridel, mis viitab elektrolüüdi ionide liikumiskiiruse kahanemisele ja difusioonitakistuse kasvule.

Lisa 18 kujutab $NaPF_6$ -TS impedantsi kõveraid erinevatel temperatuuridel ja ΔE väärtustel 0 V ning 3,2 V. Nyquisti kõverate madalsagedusliku osa järgi käitub $NaPF_6$ -TS ligilähedaselt ideaalselt mahtuvuslikult (kõver paralleelne Z'' -teljega) temperatuuride -30 kuni 60 °C vahemikus [1,84]. Kuna 60 °C juures isegi $\Delta E = 3,2$ V korral ei ole märgata ulatuslike faradiprotsesside toimumist (madalsagedusliku kõvera osa ei kaldu märkimisväärselt kõrvale vertikaalsest tõusust), siis võib eeldada, et tsüklilistel voltamperogrammidel nähtav voolu kasv laadimisel ning moondunud kuju võivad olla seotud ka teistsuguse adsorptsiooni mehhanismiga 60 °C juures, ning ei toimugi olulist elektrolüüdi lagunemist. Temperatuuril -40 °C esinev oluliselt suurem R_s ning ulatuslik segakineetiline ala viitavad võimalikule osalisele $NaPF_6$ lahusest välja sadenemisele lahustuvuse vähenemisel T langedes.

Lisa 19 on näha, et $NaClO_4$ -TS käitumine on ideaalselt mahtuvuslik toatemperatuuril (23 °C) rakupotentsiaalidel $\Delta E < 3,2$ V ning 60 °C ja 0 °C juures $\Delta E < 2,5$ V. 60 °C juures ning $\Delta E \geq 2,5$ V korral esineb ulatuslik depresseeritud poolkaar, mille järel süsteem mahtuvuslikku käitumist ei saavutagi, vaid toimuvad segakineetilised protsessid, millega kaasneb tõenäoliselt elektrolüüdi lagunemine. Temperatuuril 0 °C poolkaare pikkus suureneb oluliselt ning ideaalselt mahtuvuslikku käitumist ei saavutata. Temperatuuril -20 °C, kus segakineetiline käitumine kontrollib süsteemi kogu uuritud sageduste vahemikus käitub

viimane põhiliselt takistuslikuna. Võimalik, et sellisel temperatuuril sadeneb NaClO_4 välja, sest juba toatemperatuuril toimus lahustumine aeglaselt.

Lisa 20 on näidatud erinevate elektrolüütidega testsüsteemide C_s ($f \rightarrow 0$), T -sõltuvused erinevate potentsiaalide korral. Kõikidele testsüsteemidele on iseloomulik C_s kasv ΔE suurenedes, mille põhjustab elektrodide polarisatsioonist tulenev laengutiheduse kasv elektrodipinnal. Samuti on kõrgematel ΔE väärtustel iseloomulik C_s kasv koos temperatuuri tõusuga, mis viitab temperatuurist ja polarisatsioonist indutseeritud faradirotsesside toimumisele. Seda kinnitavad ka madalamad C_s väärtused $\Delta E = 1,0$ V korral. $\text{NaFSI} + \text{NaPF}_6$ -TS C_s väärtused on kõige madalamad, mis on kooskõlas CV meetodil saadud andmetega (Lisa 7 ja Lisa 9). Järjestikmahtuvuse C_s tõus $\Delta E \geq 2,5$ V korral, üleminekul 0°C kuni 23°C , viitab ulatuslikule Al-korrosioonile elektrolüüdi mõjul. Mõõdetud NaClO_4 -TS puhul väiksem C_s väärtus -20°C juures, võrreldes kõrgemate temperatuuridega, viitab antud temperatuuril suurenenud elektrolüüdi viskoossusele ja ka võimalikule soola välja sadenemisele, mis viib ionide adsorptsiooni vähenemisele lahjemast elektrolüüdist. NaPF_6 -TS käitumine on stabiilne laias temperatuurivahemikus (-40 kuni 23°C), mille ulatuses C_s väärtus muutub vähe. Mahtuvuse kasv 60°C juures viitab algavale faradireaktsioonile süsteemis, mis on nähtav ka CV mõõtmistest (Lisa 10).

4.1.5 Mõõtmised konstantse voolu (CC) meetodil

4.1.5.1 EKKK eluea testimine 60°C juures

CC mõõtmised teostati rakupotentsiaalide vahemikus $\Delta E = 1,5 \dots 3,0$ V ja voolutihedusel 4 mA cm^{-2} $\text{NaPF}_6 + \text{EC:DMC:PC:EA}$ süsteemi korral 60°C juures.

Kuigi kõne all oleva süsteemi Nyquisti kõver oli suhteliselt vertikaalne $\Delta E = 3,2$ V juures (Lisa 18), siis CC laadimiskõverate mitte-lineaarne kuju Lisa 21 sisemisel graafikul viitab lisaks EKK moodustamisele ka faradirotsesside ja aeglase massiülekanne toimumisele. Kiirelt kahanevad laadimisajad ja kasvav oomiline pingelangus laadimistsüklike arvu kasvades põhjustasid laadimis- ja tühjenemismahtuvuste kiiret kahanemist esimese 300 tsükliga ning elektriline efektiivsus oli 70 – 90% järgnevate tsüklike jooksul. 2000ndaks tsükliks oli vaid kolmandik algsest mahtuvusest säilinud. Võib öelda, et 60°C juures toimuv kiire $\text{NaPF}_6 + \text{EC:DMC:PC:EA}$ elektrolüüdi lagunemine põhjustab kõrget sisetakistust ja madalat elektrilist efektiivsust, mis muudab kõne all oleva elektrolüüdi praktilisteks kõrgtemperatuurseteks rakendusteks sobimatuks. Tasub mainida, et ka laialdaselt levinud

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4 + \text{PC}$ elektrolüüt on vähe stabiilne kõrgetel temperatuuridel [113] ning suhteliselt kesiste omadustega ka madalatel temperatuuridel ($T < 0\text{ °C}$).

4.1.5.2 Ajalise stabiilsuse testimine kiirendatud vanandamise meetodil (*floating test*)

$\text{NaPF}_6\text{-TS}$ ja $\text{NaClO}_4\text{-TS}$ eluiga hinnati kiirendatud vanandamise meetodi (*floating-test*) (Lisa 22 ja Lisa 23) abil 23 °C juures, st testsüsteeme laeti konstantsel voolul 4 mA cm^{-2} rakupotentsiaalide vahemikus $\Delta E = 0,0 \dots 3,0\text{ V}$ ning enne tühjakslaadimist hoiti $3,0\text{ V}$ juures. Hoidmisperiood oli 20 min esimese 20 laadimistsükli jooksul ja 5 h järgnevate laadimistsüklite korral. Mõningase vanandamise järel hakkasid CC laadimistsüklid lineaarsest kujust kõrvale kalduma. Eriti märgatav oli oomilise pingelanguse kasv NaClO_4 elektrolüüdiga testsüsteemide puhul (Lisa 22). Selleks, et vältida mitte-lineaarsete laadimiskõverate vigast interpreteerimist, arvutati salvestatud (Q_C) ja vabastatud (Q_D) laeng kulonites, kasutades kõverate integreerimist, kuna mahtuvuse mõistet võib kasutada vaid puhtalt EKK-s salvestamisel põhineva mehhanismi puhul [1,114]. Q_C ja Q_D vaheline suhe kirjeldab paremini laengu salvestamise võime muutust uuritavates testsüsteemides.

Laengutiheduse mõõdukat 6%-list kadu võis täheldada 100 h vältel $\text{NaPF}_6 + \text{EC:DMC:PC:EA}$ süsteemi puhul, pärast mida hakkas rakus toimuma kiire degradatsioon (Lisa 23). Viimane viitab faradiliste degradatsioonireaktsioonide toimumisele $\Delta E = 3,0\text{ V}$ juures. Samal ajal toimub $\text{NaClO}_4 + \text{EC:DMC:PC:EA}$ testsüsteemis esimese 10 h jooksul 4-kordne laengutiheduse vähenemine võrreldes algsega. Huvitaval kombel on varasemalt tõestatud, et $T = 23\text{ °C}$ korral tavapärase tsükleerimise käigus $\Delta E = 1,5 \dots 3,0\text{ V}$ on $\text{NaClO}_4 + \text{EC:DMC}$ süsteem kõrgema elueaga kui analoogne $\text{NaPF}_6 + \text{EC:DMC}$ süsteem [89]. Eelneva väite kontrollimiseks testiti ka $\text{NaClO}_4 + \text{EC:DMC}$ süsteemi kiirendatud vanandamise tingimustes. Lisa 23 on näha, et binaarse solventseguga süsteemi laengu salvestamisvõimekus kahaneb kiiresti esimese 10 h jooksul, kuid siiski püsib järgneva 100 h kestel kõrgemal kui sama soola ja kvaternaarse seguga süsteem. Kiiremat degradatsiooni kvaternaarse solventsegu puhul võib seletada PC ja EA anoodse ja katoode stabiilsuse erinevusega ning samuti negatiivsel elektroodil moodustunud erineva keemilise koostise, kompaktsuse ja stabiilsusega SEI omadustega.

4.1.6 Mõõtmised konstantse võimsuse (CP) meetodil

Konstantsel võimsusel täis-/tühjakslaadimine teostati vahemikus $\Delta E = 1,5 \dots 3,0\text{ V}$ ning võimsustel 2 mW kuni 1,8 W. Lisa 24 põhjal on $\text{NaPF}_6\text{-TS}$ ligi 1,7 korda suurema energia- ja

võimsustihedusega kui NaClO₄-TS. Suuremat võimsust kinnitavad $\Delta E = 3,0$ V juures nii $C'' - f$ -sõltuvustest arvatud τ_R väärtused 3,35 s (NaPF₆-TS) ja 4,21 s (NaClO₄-TS) kui ka R_s väärtused, vastavalt 1,97 $\Omega \text{ cm}^2$ ja 2,65 $\Omega \text{ cm}^2$, mis on mõlemad NaPF₆-TS korral väiksemad ehk uuritava EKKK täis-/tühjakslaadimine on kiirem ning süsteemi takistus on väiksem. Mõlemal uuritud testsüsteemil võimsuse kasvuga $P > 10 \text{ kW kg}^{-1}$ väheneb energiatihedus eksponentsiaalselt, mis tuleneb süsteemi sisetakistuse põhjustatud pingelangusest voolutiheduse kasvul [1,7,82,86].

Konstantse võimsuse mõõtmiste tulemusena saadud maksimaalsed energia- ($< 40 \text{ kW kg}^{-1}$) ja võimsustihedused ($< 80 \text{ Wh kg}^{-1}$) on vähesel määral madalamad impedantsi meetodil arvatud E_{\max} ($\sim 40 \text{ kW kg}^{-1}$) ja P_{\max} ($\sim 90 \text{ kW kg}^{-1}$) väärtustest samadel sooladel, kuid binaarsel (EC:DMC) solventsegul põhinevatest testsüsteemidest [89]. Hoolimata kõrgemast P_{\max} väärtusest ($< 230 \text{ kW kg}^{-1}$) 1 M (C₂H₅)₃CH₃BF₄ + AN põhineva testsüsteemi puhul, on E_{\max} väärtused kõigi süsteemide puhul sarnased ($< 40 \text{ Wh kg}^{-1}$) [104]. Seega iooni suurus mängib väikest rolli mahtuvuse määramisel nii kaua kui see mahub elektroodi pooridesse.

4.2 Vinüleenkarbonaadil põhinevad solventsegud

4.2.1 Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised

Uuritud VC-lisandiga elektrolüütidel põhinevate testsüsteemide voltamperogrammid mõõdeti ν vahemikus 1 – 100 mV s^{-1} ja rakupotentsiaalide ΔE vahemikus 0 kuni 3,4 V. Siiski ei olnud kõik testsüsteemid mainitud rakupotentsiaalide vahemikus stabiilsed ja seetõttu on nad käsitlusest välja jäetud.

Lisa 25 on koondatud kõigi VC-d sisaldavate PC:EA elektrolüütide tsüklilised voltamperogrammid $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ kui $\Delta E \leq 3,2$ V. Kõigil elektrolüütidel, kus VC-lisandi kontsentratsioon on alla 5% võib täheldada rakendatud potentsiaalivahemikus ideaalset mahtuvuslikku käitumist, $C_g \sim 110 \text{ F g}^{-1}$. PC:EA + 5%VC segu puhul algavad reaktsioonid juba $\Delta E \geq 1,1$ V juures, mis on tunnistuseks sellest, et liigne VC sisaldus kutsub esile SK-de rakenduseks liiga ulatuslikud faradireaktsioonid. Samuti on võimalik täheldada faradirotsesside algust PC:EA + 2%VC süsteemis $\Delta E \geq 3,0$ V.

Eelpool mainitud reaktsioonid on üsna aeglasel, sest samas ΔE vahemikus kuid $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ potentsiaali laotuskiirusel on faradirotsessid märgatavalt allasurutud ja mahtuvused on ainult veidi väiksemad (Lisa 26).

Lisa 27 kujutatud tsüklilistest voltamperogrammidest on näha, et väikse VC-lisandiga (alla 5%) elektrolüüt demonstreerib kõrgemat võimust kui VC-vabad elektrolüüdid. Seda võib järeldada VC-lisandiga tsükliliste voltamperogrammide ideaalsema (ristküliku) kuju järgi, mis tähendab et kiiremal laadimisel suudab süsteem reageerida voolu muutustele ning püstitub praktiliselt tasakaaluline adsorptsiooniline mahtuvus. Sama kehtib ideaalse polariseeritavuse ala laiendamisel $\Delta E = 3,4$ V-ni (Lisa 28), kus tsüklilised voltamperogrammid säilitavad $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ puhul endiselt ristküliku-sarnase kuju ja faradi protsesside toimumist ei ole võimalik täheldada. Vaid PC:EA + 5%VC puhul on näha kõrvalekaldeid ideaalsest mahtuvuslikust käitumisest. Samuti on näha, et aeglastel laotuskiirustel kõrget mahtuvust ja ideaalilähedast käitumist näidanud PC-s (Lisa 8) kõrgemate ν väärtuste korral suurema viskoossuse (Tabel 1) tõttu ei jõua poorne süsinikelektrood laaduda, mistõttu tsüklilise voltamperogrammi kuju on ovaalne (Lisa 28).

Tingimustel $\Delta E \geq 3,4$ V ja $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ mõõdetud tsükliliste voltamperogrammide graafikult (Lisa 29) on näha, kuidas võrreldes 100 mV s^{-1} laotuskiirusel mõõdetud CV-dega toimuvad pea kõigis VC-d sisaldavates testsüsteemides faradireaktsioonid. Faradi voolupiigi tekke rakupotentsiaali kasv on heas korrelatsioonis VC-lisandi kontsentratsiooni kasvuga.

4.2.2 Impedantsi mõõtmised

Impedantsi mõõtmised teostati kõigile antud töös käsitletud süsteemidele, kuid mitmete süsteemide ebastabiilsuse tõttu polnud võimalik nende mõõtmistulemusi interpreteerida. Selletõttu on käsitlusest välja jäänud propüleenkarbonaadi (PC), PC + 5%VC ja 2PC:EA + 2%VC impedantsi mõõtmisandmete analüüs. Kõigis mainitud testsüsteemides kasutati klaasfiiber separaatoreid, mille paksus võib põhjustada impedantsi signaali moonustumist.

Impedantsi mõõtmistulemuste interpreteerimisega seotud põhimõtteid on eelnevalt seletatud peatükis 4.1.4.

VC-lisandit sisaldavate testsüsteemide Nyquist'i kõveratelt, mis on mõõdetud $\Delta E = 0$ V juures (Lisa 30), on selgelt näha, et polaarse VC-lisand alandab elektrolüüdi takistust märgatavalt. Järjestiktakistuse väärtused on väga sarnased VC-d sisaldavate elektrolüütidega testsüsteemide korral ($R_s = 0,8...1 \Omega$) ning teistest selgelt kõrgemad PC:EA testsüsteemi korral ($R_s = 1,5 \Omega$). Kõigi testsüsteemide puhul toimub üleminek difusioonipoorsest alast mahtuvuslikule käitumisele ca $f_k = 300 \text{ MHz}$ juures, pärast mida Nyquist'i kõverad on praktiliselt vertikaalsed. Vähem polaarse PC:EA segul põhineva elektrolüüdi korral on kõrvalekalle ideaalsest mahtuvuslikust käitumisest suurem.

Lisa 31 on kujutatud VC-lisandiga testsüsteemide Nyquisti kõverad rakupotentsiaalil $\Delta E = 2,5$ V. VC-lisandi kontsentratsiooni seaduspärasused on samad, mis $\Delta E = 0$ V korral, kuid potentsiaali tõustes pikeneb ka difusiooni ala ning käänupunktide (f_k) sagedused alanevad.

Lisa 32 on esitatud järjestikmahtuvuse (C_s) sõltuvust sagedusest (f) kujutav Bode' graafik VC-lisandiga süsteemidele. Väiksema polaarsusega PC:EA testsüsteem on ka madalaima mahtuvusega ($C_s \sim 75 \text{ F g}^{-1}$), 1 – 2% VC-d sisaldavate süsteemide käitumine on vea piires praktiliselt eristamatu ($C_s \sim 80 \text{ F g}^{-1}$) $\Delta E = 2,5$ V korral. VC-lisandi kontsentratsioonil 0,5% on aga ideaalse polariseeritavuse ala ($\Delta E = 3,0$ V) suhteliselt ja EKKK mahtuvus on kõrgem ($C_s \sim 90 \text{ F g}^{-1}$). Polariseerides 5%-lise VC-lisandiga süsteemi $\Delta E = 3,0$ V, hakkavad sagedustel $f \leq 10$ mHz toimuma faradiprotsessid, mida ilmestab mahtuvuse kasv madalamatel sagedustel. Iga testsüsteemi puhul on esitatud maksimaalsele ideaalse polariseeritavuse alale vastav kõver. Seega mitte kõik süsteemid pole stabiilsed rakupotentsiaalidel $\Delta E \geq 2,5$ V.

Siiski on võrreldes $\text{NaPF}_6 + \text{EC:DMC:PC:EA}$ ja $\text{NaClO}_4 + \text{EC:DMC:PC:EA}$ testsüsteemi mahtuvustega, vastavalt $C_s \sim 100 \text{ F g}^{-1}$ ja $C_s \sim 115 \text{ F g}^{-1}$, rakupotentsiaalil $\Delta E = 2,5$ V (Lisa 20) tertsiaarse PC:EA + 5% VC-lisandiga testsüsteemi mahtuvus ($C_s \sim 90 \text{ F g}^{-1}$) märgatavalt väiksem.

4.2.3 Mõõtmised konstantse voolu meetodil (CC)

Lisa 33 esitatud info põhjal võib järeldada, et suurimat mahtuvust näitab PC:EA solventseguga testrakk, paraku seda ka faradireaktsiooni arvelt. Ideaalselt mahtuvuslikult käituvatest süsteemidest näitavad kõrgemat mahtuvust puhta PC-ga (kasutusel kommertsiaalsetes SK-des, kuid teise soolaga [115]) ja kvaternaarse solventseguga EC:DMC:PC:EA (1:1:1:0,5) testrakk. Kõik PC:EA ja/või VC-lisandiga süsteemid on ligilähedaselt sarnaste mahtuvustega. Samas tuleb ka arvestada, et voolutihedus 1 mA cm^{-2} (ca 90 mA g^{-1}) on superkondensaatori kohta suhteliselt väike [116,117], mistõttu reaalses rakendustes toimub EKK-i laadumine kiiremini kui reaktsioonid jõuavad toimuda. Seda kinnitavad ka voltamperomeetrilised mõõtmised (Lisa 27 ja Lisa 28), millelt potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ korral järeldati, et kõrgematel rakupotentsiaalidel ($\Delta E = 3,4$ V) ei toimu märgatavaid faradireaktsioone võrreldes potentsiaali laotuskiirusega $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (Lisa 29).

4.3 Võimalikud edasiarendused

Kvaternaarsel solventsegul on mõningast potentsiaali leida kasutust EKKK-s ning seetõttu tuleks seda testida ka teiste sooladega, näiteks kommertsiaalselt kasutusel olevate $(C_2H_5)_4NBF_4$ ja $(C_2H_5)_3CH_3BF_4$. Lisaks tuleks varieerida solventsegu koostist, st muuta solventide suhteid ja kombineerida teiste solventidega, näiteks dietüülkarbonaadiga (DEC), etüülmetüülkarbonaadiga (EMC), metüülatsetaadiga (MA). Samuti võiks uurida kvaternaarse solventsegu rakendatavust Li- ja Na-ioon patareides, et tõsta viimaste külmakindlust ning seejuures proovida EC asemel VC-d, millel on kõrgem dielektriline läbitavus.

Eelnevale lisaks tuleks teostada VC-lisandiga elektrolüütide temperatuurikatsed ning proovida lisaks uuritud segudele ka mõningaid uusi solventide kombinatsioone.

Võttes arvesse käesolevas töös testitud erinevaid solventsüsteeme, tuleks uurida NaFSI + EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemi kasutades grafiidist või süsiniknanotorudest voolukollektoreid, et selgitada välja selle elektrolüüdi tegelik ideaalse polariseeritavuse ala superkondensaator rakendustes.

5 KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti esmalt kolmel erineval Na-soolal (NaPF_6 , NaClO_4 , NaFSI – naatriumbisfluorosulfonüülimiid, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) ning solventide segul EC:DMC:PC:EA (EC – etüleenkarbonaat, DMC – dimetüülkarbonaat, PC – propüleenkarbonaat, EA – etüülatsetaat, ruumalasuhtes 1:1:1:0,5) põhineva elektrolüüdi rakendatavust EKKK-s laias temperatuurivahemikus (-40 kuni $60\text{ }^\circ\text{C}$). Töö teises osas uuriti vinüleenkarbonaadi (VC) lisandi mõju $\text{NaPF}_6 + \text{PC:EA}$ (ruumalasuhtes 1:1 ja 1:2) elektrolüüti sisaldavate superkondensaatori testsüsteemide (TS) käitumisele toatemperatuuril.

Uuritavate süsteemide elektrokeemiliste omaduste kirjeldamiseks kasutati tsüklilise voltamperomeetria (CV), elektrokeemilise impedantsspektroskoopia (EIS), konstantse voolu (CC) ning konstantse võimuse (CP) meetodeid.

Võrreldes NaClO_4 -TS, käitub NaPF_6 -TS ideaalselt mahtuvuslikult laiemas temperatuuride vahemikus ($-30\dots 23\text{ }^\circ\text{C}$), NaClO_4 -TS vaid $0\dots 23\text{ }^\circ\text{C}$. Toatemperatuuril on mõlema süsteemi mahtuvused praktiliselt võrdsed. Ragone kõverate ja mahutavuse C_g potentsiaali laotuskiirusest sõltuvuste põhjal on NaPF_6 -TS-il võrreldes NaClO_4 -TS-ga kõrgem võimsustihedus (vastavalt $P_{\max} = 78\text{ kW kg}^{-1}$ ja 67 kW kg^{-1}) ning ka kõrgem energiatihedus (vastavalt $E_{\max} = 38\text{ W h kg}^{-1}$ ja 25 W h kg^{-1}). Samuti on kiirendatud vanandamise meetodi andmete põhjal NaPF_6 -TS ajaliselt stabiilsem kui NaClO_4 -TS ja $\text{NaClO}_4 + \text{EC:DMC}$ testsüsteem.

Võrreldes $\text{NaPF}_6 + \text{EC:DMC}$ elektrolüüti sisaldava testsüsteemiga, demonstreeris NaPF_6 -TS palju suuremat külmakindlust käitudes $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ korral praktiliselt sama hästi kui toatemperatuuril. Siiski kaotab NaPF_6 -TS $60\text{ }^\circ\text{C}$ juures tsükleerimisel ca 50% mahtuvusest esimese 300 laadimistsükliga.

Leiti, et NaFSI ei sobi elektrolüüdi soolana alumiiniumi sisaldavas superkondensaatoris rakendamiseks, sest FSI^- anioon reageerib alumiiniumiga alates $\Delta E \geq 2,5\text{ V}$ isegi juba toatemperatuuril ($23\text{ }^\circ\text{C}$). Samuti ei vähendanud PF_6^- aniooni lisamine piisavalt Al korrosiooni kiirust. Vasest voolukollektorite kasutamine ei pakkunud ka lahendust.

Töö tulemuste põhjal järelitati, et VC-lisandiga testsüsteemidest demonstreeris parimat stabiilsust ja võimsust $\text{NaPF}_6 + \text{PC:EA}$ (1:1 ruumala suhte järg) 0,5%-lise VC-lisandiga testsüsteem ($C_s = 90\text{ F g}^{-1}$).

6 TÄNUAVALDUSED

Käesoleva töö autor soovib tänada oma esimest juhendajat, PhD Ann Laheäärt, kellega koos alustati töös käsitletud teema uurimist, kes osutas mitmekülgset abi nii laboritöös, kui ka publitseeritud artikli koostamisel ning juhendajat PhD Alar Jänest, kellega koos alustati uudsete superkondensaatorite elektrolüüdisandite mõju uurimist. Samuti soovib töö autor tänada kolleege Ester Teed ja MSc Indrek Tallot töös kasutatud karbiidist süsinikmaterjali ($C(Mo_2C)$) sünteesimise eest, PhD Heisi Kurig'it süsinikpulbrite ja elektroodide gaasi sorptsiooni analüüside teostamise eest, PhD Tavo Romanni alumiiniumst ja vasest voolukollektorite füüsikalise sadestamise eest magnetron aurustamise meetodil ning PhD Thomas Thombergi mitmekülgse nõustamise eest.

Käesoleva lõputööga seotud teadustööd rahastati osaliselt järgnevate asutuste poolt: SA Archimedese projektid SLOKT12180T „Süsinik-nanomaterjalide funktsionalisatsioon, süntees, karakteriseerimine ja rakendused“ (nr 3.2.1101.12-0019), TK117 „Kõrgtehnoloogilised materjalid jätkusuutlikuks arenguks“, Haridus- ja teadusministeeriumi projektid IUT10-13 „Funktsionaalsed mikro/mesoporsed materjalid kõrgefektiivsete energia muundamise ja salvestamise süsteemides“, TAP2-15 „Nanomaterjalid kõrgefektiivses energeetikas“, SF0180002s08 „Protsessid modifitseeritud piirpindadel ja faasides ning nende rakendused uuetüübilistes energia allikates ning superkondensaatorites“.

4-kuulise laboripraktika läbiviimist Jean Rouxel'i nimelises materjaliuuringute instituudis (IMN) Nantes'is Prantsusmaal toetas riiklik stipendiumiprogramm Kristjan Jaak, mida viib ellu Sihtasutus Archimedes koostöös Haridus- ja Teadusministeeriumiga.

7 SUMMARY

Novel multi-component non-aqueous electrolytes for supercapacitors

Ronald Väli

In the first part of this study, 1 M electrolytes of three sodium-salts (NaPF_6 , NaClO_4 , NaFSI – sodium bis(fluorosulfonyl)imide) in EC:DMC:PC:EA quaternary solvent system (EC – ethylene carbonate, DMC – dimethyl carbonate, PC – propylene carbonate, EA – ethyl acetate, volume ratio 1:1:1:0.5) were studied for supercapacitor applications in a wide temperature range (-40 to 60 °C). In the second part, effects of vinylene carbonate (VC) additive on NaPF_6 + PC:EA (1:1 and 1:2 v/v) electrolyte at room-temperature were studied.

Cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), constant current charge/discharge (CCCD), and constant power charge/discharge (CPCD) methods were used for characterizing the studied test-cells (TCs).

NaPF_6 -TC shows ideal capacitive behaviour in a wider temperature range (-30 ... 23 °C) compared to NaClO_4 -TC (0 ... 23 °C). At room temperature both TC-s show practically equal gravimetric capacitance C_g values. CPCD plots and C_g dependence on potential sweep rate indicate that NaPF_6 -TC exhibits higher power density compared to NaClO_4 -TC ($P_{\max} = 78$ kW kg $^{-1}$ and 67 kW kg $^{-1}$, respectively) and higher energy density ($E_{\max} = 38$ W h kg $^{-1}$ and 25 W h kg $^{-1}$), respectively. Floating-test results also showed NaPF_6 -TC's superior stability compared to NaClO_4 + EC:DMC:PC:EA and NaClO_4 + EC:DMC based TCs.

It was found that NaPF_6 -TC demonstrated better low-temperature performance compared to NaPF_6 + EC:DMC based EDLC, maintaining nearly ideal capacitive behaviour at $T = -20$ °C, but losing nearly half of its capacitance during high-temperature ($T = 60$ °C) CCCD tests.

NaFSI is not a suitable electrolyte salt for application in aluminium containing supercapacitors since FSI^- anion reacts with Al current collector at $\Delta E \leq 2.5$ V even at room temperature (23 °C). Also, adding PF_6^- anion to the electrolyte did not sufficiently inhibit Al corrosion and the use of copper current collectors did not solve the problem either.

Based on the results of this study, it was found, that NaPF_6 + PC:EA (1:1 v/v + 0,5% VC) TC showed the best overall performance ($C_s \sim 90$ F g $^{-1}$, $\Delta E_{\max} = 3,4$ V) among the tested VC-additive containing electrolytes in an EDLC application.

8 KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer US, 1999.
- [2] F. Beguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, John Wiley & Sons, 2013.
- [3] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer Science & Business Media, 2009.
- [4] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270.
- [5] C. Zeh, Double-layer Supercapacitor Materials Development, NETL Energy Lab. (2011). <http://204.154.137.14/newsroom/labnotes/2011/06-2011.html> (kasutamise kuupäev 15. mai 2015).
- [6] J.R. Miller, A.F. Burke, Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications, *Electrochem. Soc. Interface.* 17 (2008) 53–57.
- [7] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 2483–2498.
- [8] H. von Helmholtz, Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-electrischen Versuche, *Ann. Phys.* 165 (1853) 211–233.
- [9] K. Lust, E. Lust, Influence of geometrical structure of the anions on the adsorption parameters at the Bi (001) electrode, *J. Electroanal. Chem.* 552 (2003) 129–139.
- [10] M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Théorique Appliquée.* 9 (1910) 457–468.
- [11] D.L. Chapman, LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philos. Mag. Ser.* 6. 25 (1913) 475–481.
- [12] O. Stern, Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht, *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 30 (1924) 508–516.
- [13] A.N. Frumkin, Potentsialy Nulevogo Zaryada (Potentials of Zero Charge), *Nauka.* (1979) 206.
- [14] D.C. Grahame, The electrical double layer and the theory of electrocapillarity., *Chem. Rev.* 41 (1947) 441–501.
- [15] O.K. Rice, Application of the Fermi Statistics to the Distribution of Electrons Under Fields in Metals and the Theory of Electrocapillarity, *Phys. Rev.* 31 (1928) 1051–1059.

- [16] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 23 (1927) 542–548.
- [17] E. Fermi, Statistical method to determine some properties of atoms, *Rend Accad Naz Lincei.* 6 (1927) 602–607.
- [18] S. Amokrane, J.P. Badiali, A new analysis of the differential capacitance of an ideally polarized electrode, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 266 (1989) 21–35.
- [19] J.O. Bockris, M. a. V. Devanathan, K. Muller, On the Structure of Charged Interfaces, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 274 (1963) 55–79.
- [20] A. Laheäär, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, LiPF₆ based ethylene carbonate–dimethyl carbonate electrolyte for high power density electrical double layer capacitor, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 4587–4594.
- [21] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292–A300.
- [22] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte, *J. Power Sources.* 177 (2008) 643–651.
- [23] K. Naoi, S. Ishimoto, J. Miyamoto, W. Naoi, Second generation “nanohybrid supercapacitor”: Evolution of capacitive energy storage devices, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9363–9373.
- [24] S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya, K. Naoi, Degradation Responses of Activated-Carbon-Based EDLCs for Higher Voltage Operation and Their Factors, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A563–A571.
- [25] K.L. Van Aken, M. Beidaghi, Y. Gogotsi, Formulation of Ionic-Liquid Electrolyte To Expand the Voltage Window of Supercapacitors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 4806–4809.
- [26] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 5567–5580.
- [27] T. Tooming, T. Thomberg, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, High power density supercapacitors based on the carbon dioxide activated d-glucose derived carbon electrodes and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid, *J. Power Sources.* 280 (2015) 667–677.
- [28] M. Hahn, A. Würsig, R. Gallay, P. Novák, R. Kötz, Gas evolution in activated carbon/propylene carbonate based double-layer capacitors, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 925–930.

- [29] A. Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources*. 91 (2000) 37–50.
- [30] E. Frackowiak, F. Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*. 39 (2001) 937–950.
- [31] A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in non-aqueous electrolyte solutions, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 313–318.
- [32] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, et al., Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor, *J. Power Sources*. 133 (2004) 320–328.
- [33] E. Lust, A. Jänes, M. Arulepp, Influence of electrolyte characteristics on the electrochemical parameters of electrical double layer capacitors, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 488–496.
- [34] A. Jänes, E. Lust, Organic carbonate-Organic ester-based non-aqueous electrolytes for electrical double layer capacitors, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 510–514.
- [35] A. Jänes, E. Lust, Use of organic esters as co-solvents for electrical double layer capacitors with low temperature performance, *J. Electroanal. Chem.* 588 (2006) 285–295.
- [36] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*. 157 (2006) 11–27.
- [37] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [38] J.C. Gasparetto, R. Pontarolo, T.M. Guimaraes De Francisco, *Acetonitrile: Properties, Exposure, Metabolism and Toxicity*, Nova Science Publishers Inc., New York, 2012.
- [39] R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C.R. Pérez, F. Malbosc, et al., Capacitive Energy Storage from -50 to 100 C Using an Ionic Liquid Electrolyte, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2396–2401.
- [40] J.M. Corkery, B. Loi, H. Claridge, C. Goodair, O. Corazza, S. Elliott, et al., Gamma hydroxybutyrate (GHB), gamma butyrolactone (GBL) and 1,4-butanediol (1,4-BD; BDO): A literature review with a focus on UK fatalities related to non-medical use, *Neurosci. Biobehav. Rev.* 53 (2015) 52–78.
- [41] A. Jänes, T. Thomberg, J. Eskusson, E. Lust, Fluoroethylene Carbonate and Propylene Carbonate Mixtures Based Electrolytes for Supercapacitors, *ECS Trans.* 58 (2014) 71–79.

- [42] A. Jänes, J. Eskusson, T. Thomberg, E. Lust, Electrochemical Double Layer Capacitors Based on Propylene Carbonate Solution Operating from- 45° C to 100° C, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) A712–A717.
- [43] A. Jänes, J. Eskusson, T. Thomberg, E. Lust, Supercapacitors Based on Propylene Carbonate with Small Addition of Different Sulfur Containing Organic Solvents, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) A1284–A1290.
- [44] E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, P. Nigu, P. Möller, et al., Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes in various nonaqueous electrolytes, J. Solid State Electrochem. 7 (2003) 91–105.
- [45] K.-M. Kim, S. Kim, Influence of adiponitrile additive on ethylene carbonate-based electrolyte for capacitors, Bull. Korean Chem. Soc. 36 (2015) 99–103.
- [46] N. Nambu, D. Kobayashi, Y. Sasaki, Physical and Electrolytic Properties of Different Cyclic Carbonates as Solvents for Electric Double-Layer Capacitors, Electrochemistry. 81 (2013) 814–816.
- [47] V. Madiberk, J. Leis, M. Arulepp, K. Rumma, A. Perkson, Meetod suure erivõimsuse ja energiatihedusega superkondensaatori elektrokeemilise süsteemi valmistamiseks, sellele vastav superkondensaator ja meetod selle valmistamiseks, EE 05629 B1, 2012. <http://www1.epa.ee/patent/andmed.asp?NroParam=P201000068&ID=X553650&NID=&offset=&HKR=>.
- [48] S.S. Zhang, T.R. Jow, K. Amine, G.L. Henriksen, LiPF₆–EC–EMC electrolyte for Li-ion battery, J. Power Sources. 107 (2002) 18 – 23.
- [49] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, K. Edström, How dynamic is the SEI?, J. Power Sources. 174 (2007) 970–975.
- [50] R. Petibon, J. Harlow, D.B. Le, J.R. Dahn, The use of ethyl acetate and methyl propanoate in combination with vinylene carbonate as ethylene carbonate-free solvent blends for electrolytes in Li-ion batteries, Electrochimica Acta. 154 (2015) 227–234.
- [51] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, J. Power Sources. 195 (2010) 2419–2430.
- [52] G.-A. Nazri, G. Pistoia, Lithium Batteries - Science and Technology, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [53] D. Linden, T. Reddy, Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw Hill Professional, 2001.
- [54] R.C. Weast, CRC handbook of Chemistry and Physics 52nd Edition 1971-1972, The Chemical Rubber Co, 1971.
- [55] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, CRC Press, 2004.

- [56] D.S. Viswanath, G. Natarajan, Databook On The Viscosity Of Liquids, CRC Press, New York, 1989.
- [57] M. Ue, Review of the Electrolyte Materials for Double Layer Capacitors, in: Embassy Suites Deerfield Beach Resort, Deerfield, FL, USA, (1998) 169 – 187.
- [58] K.L. Dorris, C.O. Britt, J.E. Boggs, Microwave Spectrum, Dipole Moment, and Ring-Puckering Vibration of Vinylene Carbonate, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1352–1355.
- [59] A.H. Saadi, W.H. Lee, Physicochemical studies of some cyclic carbonates. Part V. The alkaline hydrolysis of vinylene carbonate, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* (1966) 5–6.
- [60] W. van Schalkwijk, B. Scrosati, Liquid Electrolytes, in: *Adv. Lithium-Ion Batter.*, Springer Science & Business Media, Boston, MA, (2002) 155 – 185.
- [61] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418.
- [62] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta.* 47 (2002) 1423–1439.
- [63] R. Petibon, L.M. Rotermund, J.R. Dahn, Evaluation of phenyl carbonates as electrolyte additives in lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 287 (2015) 184–195.
- [64] R. Wang, X. Li, Z. Wang, H. Guo, J. Wang, T. Hou, Impacts of vinyl ethylene carbonate and vinylene carbonate on lithium manganese oxide spinel cathode at elevated temperature, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 435–444.
- [65] R.D. Deshpande, P. Ridgway, Y. Fu, W. Zhang, J. Cai, V. Battaglia, The Limited Effect of VC in Graphite/NMC Cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A330–A338.
- [66] L.E. Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, et al., The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A103–A113.
- [67] J. Self, C.P. Aiken, R. Petibon, J.R. Dahn, Survey of Gas Expansion in Li-Ion NMC Pouch Cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A796–A802.
- [68] G.-Y. Kim, J.R. Dahn, The Effect of Some Nitriles as Electrolyte Additives in Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A437–A447.
- [69] G. Kilibarda, S. Schlabach, V. Winkler, M. Bruns, T. Hanemann, D.V. Szabó, Electrochemical performance of tin-based nano-composite electrodes using a vinylene carbonate-containing electrolyte for Li-ion cells, *J. Power Sources.* 263 (2014) 145–153.

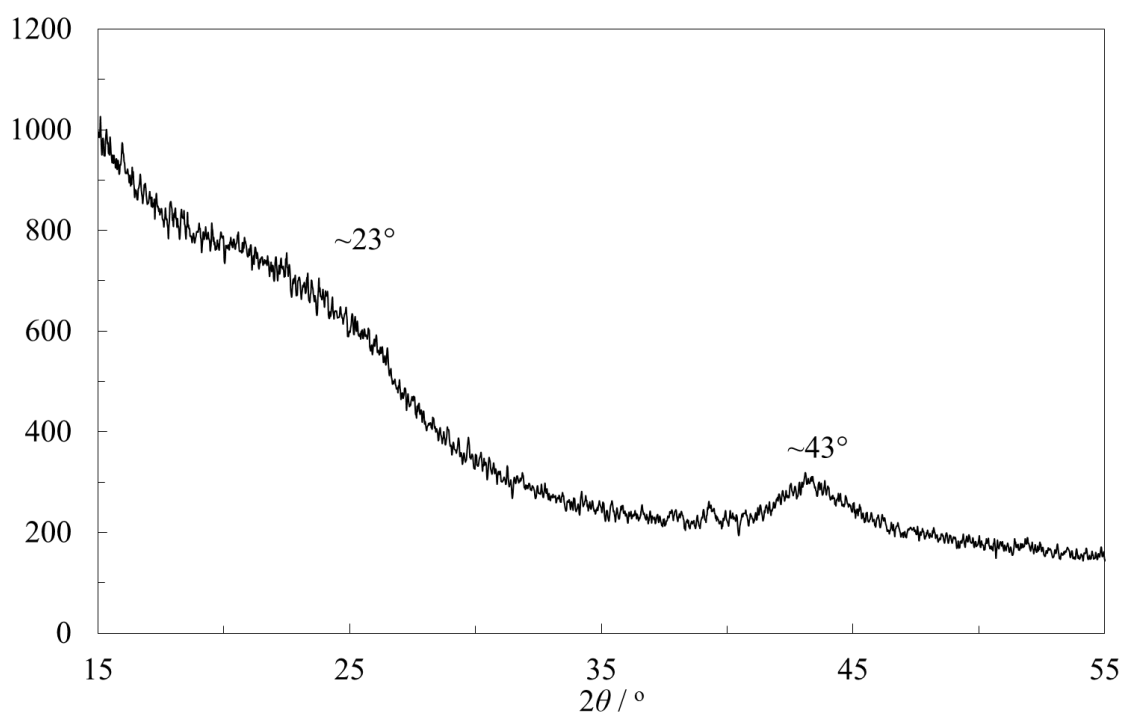
- [70] D.Y. Wang, N.N. Sinha, J.C. Burns, C.P. Aiken, R. Petibon, J.R. Dahn, A Comparative Study of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate Additives for LiCoO₂/Graphite Pouch Cells, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A467–A472.
- [71] R. Petibon, N.N. Sinha, J.C. Burns, C.P. Aiken, H. Ye, C.M. VanElzen, et al., Comparative study of electrolyte additives using electrochemical impedance spectroscopy on symmetric cells, *J. Power Sources.* 251 (2014) 187–194.
- [72] O. Yariv, D. Hirshberg, E. Zinigrad, A. Meitav, D. Aurbach, M. Jiang, et al., Carbon Negative Electrodes for Li-Ion Batteries: The Effect of Solutions and Temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1422–A1431.
- [73] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y.S. Cohen, H.-J. Kim, et al., On the capacity fading of LiCoO₂ intercalation electrodes: The effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives, *Electrochimica Acta.* 47 (2002) 4291–4306.
- [74] X. Zhang, R. Kostecki, T.J. Richardson, J.K. Pugh, P.N. Ross, Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1341–A1345.
- [75] C.-C. Chang, S.-H. Hsu, Y.-F. Jung, C.-H. Yang, Vinylene carbonate and vinylene trithiocarbonate as electrolyte additives for lithium ion battery, *J. Power Sources.* 196 (2011) 9605–9611.
- [76] J.C. Burns, R. Petibon, K.J. Nelson, N.N. Sinha, A. Kassam, B.M. Way, et al., Studies of the Effect of Varying Vinylene Carbonate (VC) Content in Lithium Ion Cells on Cycling Performance and Cell Impedance, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1668–A1674.
- [77] Y. Wang, S. Nakamura, K. Tasaki, P.B. Balbuena, Theoretical Studies To Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries: How Does Vinylene Carbonate Play Its Role as an Electrolyte Additive?, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4408–4421.
- [78] H. Wang, S. Liu, N. Wang, Y. Liu, Vinylene carbonate modified 1-butyl-3-methyle-imidazolium tetrafluoroborate ionic liquid mixture as electrolyte, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 7579–7586.
- [79] R. Petibon, C.P. Aiken, L. Ma, D. Xiong, J.R. Dahn, The use of ethyl acetate as a sole solvent in highly concentrated electrolyte for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta.* 154 (2015) 287–293.

- [80] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, *Science*. 343 (2014) 1210–1211.
- [81] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2001.
- [82] B.E. Conway, W.G. Pell, Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices, *J. Power Sources*. 105 (2002) 169–81.
- [83] H. Liu, L.-H. Jin, P. He, C. Wang, Y. Xia, Direct synthesis of mesoporous carbon nanowires in nanotubes using MnO_2 nanotubes as a template and their application in supercapacitors, *Chem. Commun.* (2009) 6813.
- [84] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Wiley, John & Sons, Incorporated, 2005.
- [85] D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, Cycle versus voltage hold – Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors?, *J. Power Sources*. 225 (2013) 84–88.
- [86] T. Christen, M.W. Carlen, Theory of Ragone plots, *J. Power Sources*. 91 (2000) 210–216.
- [87] A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, E. Lust, Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide, *Carbon*. 47 (2009) 23–29.
- [88] E. Cho, J. Mun, O.B. Chae, O.M. Kwon, H.-T. Kim, J.H. Ryu, et al., Corrosion/passivation of aluminum current collector in bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 1–3.
- [89] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, NaClO_4 and NaPF_6 as potential non-aqueous electrolyte salts for electrical double layer capacitor application, *Electrochimica Acta*. 82 (2012) 309–313.
- [90] E. Krämer, S. Passerini, M. Winter, Dependency of aluminum collector corrosion in lithium ion batteries on the electrolyte solvent, *ECS Electrochem. Lett.* 1 (2012) C9–C11.
- [91] M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 2787–2793.
- [92] S.-T. Myung, H. Natsui, Y.-K. Sun, H. Yashiro, Electrochemical behavior of Al in a non-aqueous alkyl carbonate solution containing LiBOB salt, *J. Power Sources*. 195 (2010) 8297–8301.

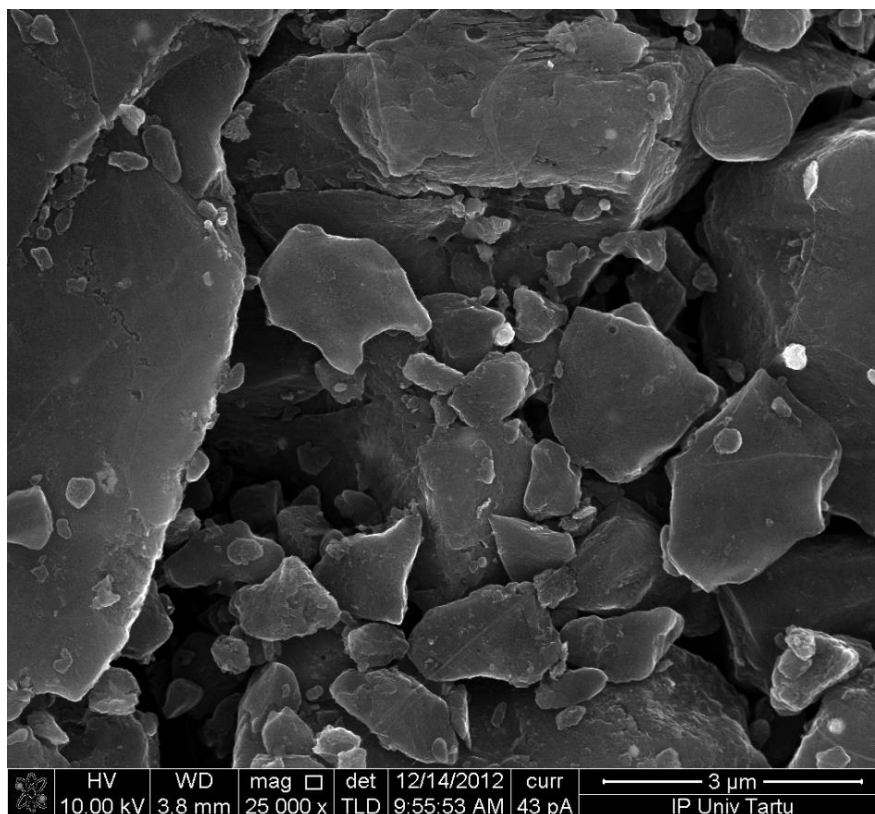
- [93] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243–3262.
- [94] S.-T. Myung, Y. Hitoshi, Y.-K. Sun, Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9891–9911.
- [95] J. Kawakita, K. Kobayashi, Anodic polarization behavior of copper in propylene carbonate, *J. Power Sources.* 101 (2001) 47–52.
- [96] B. Ziv, O. Haik, E. Zinigrad, M.D. Levi, D. Aurbach, I.C. Halalay, Investigation of Graphite Foil as Current Collector for Positive Electrodes of Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A581–A587.
- [97] M. Notarianni, J. Liu, F. Mirri, M. Pasquali, N. Motta, Graphene-based supercapacitor with carbon nanotube film as highly efficient current collector, *Nanotechnology.* 25 (2014) 435405.
- [98] S. Bose, T. Kuila, A.K. Mishra, R. Rajasekar, N.H. Kim, J.H. Lee, Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 22 (2011) 767–784.
- [99] R. Zhou, C. Meng, F. Zhu, Q. Li, C. Liu, S. Fan, et al., High-performance supercapacitors using a nanoporous current collector made from super-aligned carbon nanotubes, *Nanotechnology.* 21 (2010) 345701.
- [100] J. Liu, F. Mirri, M. Notarianni, M. Pasquali, N. Motta, High performance all-carbon thin film supercapacitors, *J. Power Sources.* 274 (2015) 823–830.
- [101] H.G. Mayfield, W.E. Bull, Co-ordinating tendencies of the hexafluorophosphate ion, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* (1971) 2279–2281.
- [102] M. Ue, Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3336–3342.
- [103] D.M. Seo, O. Borodin, D. Balogh, M. O’Connell, Q. Ly, S.-D. Han, et al., Electrolyte Solvation and Ionic Association III. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures–Transport Properties, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1061–A1070.
- [104] T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Energy and power performance of electrochemical double-layer capacitors based on molybdenum carbide derived carbon, *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 3138–3143.
- [105] H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical Characteristics of Carbide-Derived Carbon|1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Supercapacitor Cells, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A272–A279.

- [106] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical Behavior of Carbide Derived Carbons in LiPF_6 and LiCF_3SO_3 Nonaqueous Electrolytes, *ECS Trans.* 28 (2010) 65–75.
- [107] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical properties of carbide-derived carbon electrodes in non-aqueous electrolytes based on different Li-salts, *Electrochimica Acta.* 56 (2011) 9048–9055.
- [108] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, Lithium bis(oxalato)borate as an electrolyte for micromesoporous carbide-derived carbon based supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 669 (2012) 67–72.
- [109] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films II. Applications, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C458–C463.
- [110] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, E. Lust, Optimized Structure of Nanoporous Carbon-Based Double-Layer Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) E24–E33.
- [111] T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Energy and power performance of vanadium carbide derived carbon electrode materials for supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 630 (2009) 55–62.
- [112] E. Lust, A. Jänes, T. Pärn, P. Nigu, Influence of nanoporous carbon electrode thickness on the electrochemical characteristics of a nanoporous carbon|tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile solution interface, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2003) 224–237.
- [113] M. Ue, K. Ida, S. Mori, Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2989–2996.
- [114] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185–A5189.
- [115] E. Frackowiak, Q. Abbas, F. Béguin, Carbon/carbon supercapacitors, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 226–240.
- [116] A. Burke, M. Miller, The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications, *J. Power Sources.* 196 (2011) 514–522.
- [117] A. Burke, M. Miller, Testing of electrochemical capacitors: Capacitance, resistance, energy density, and power capability, *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 7538–7548.

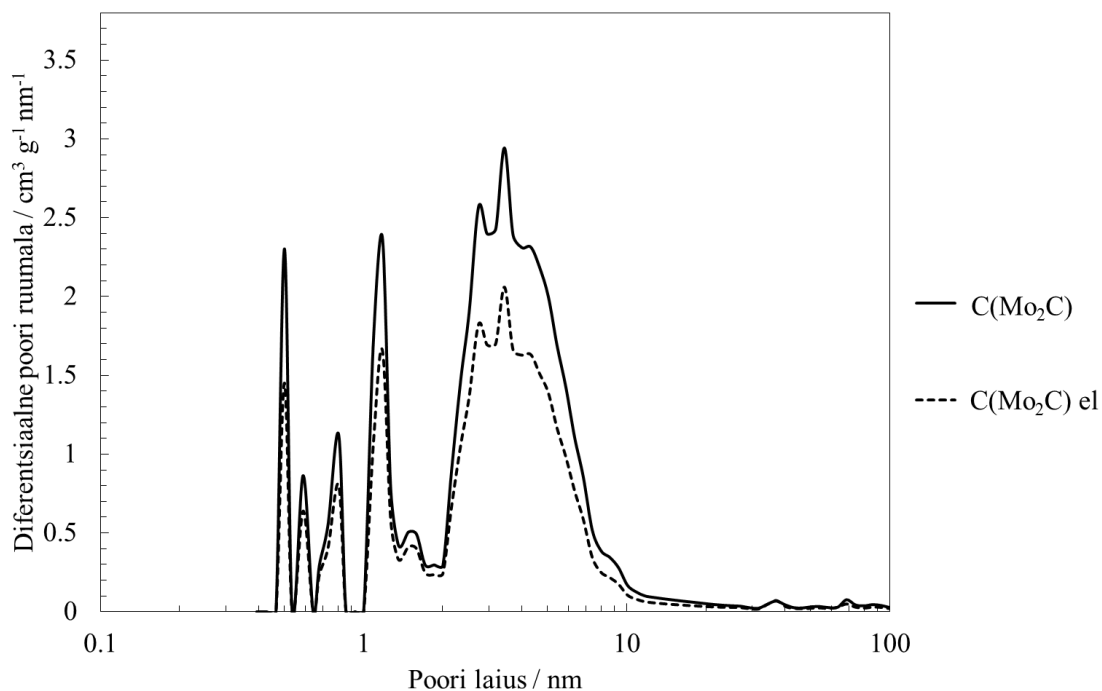
9 LISAD



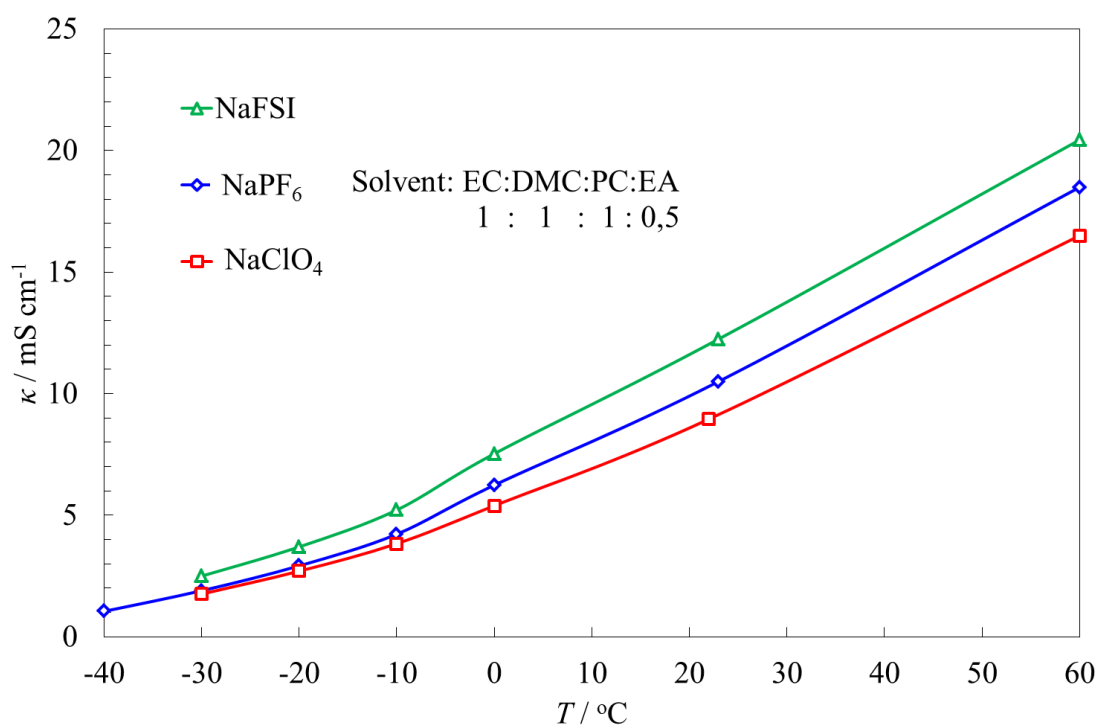
Lisa 1. 800 °C juures kloreerimisel saadud $C(Mo_2C)$ pulbri difraktogramm.



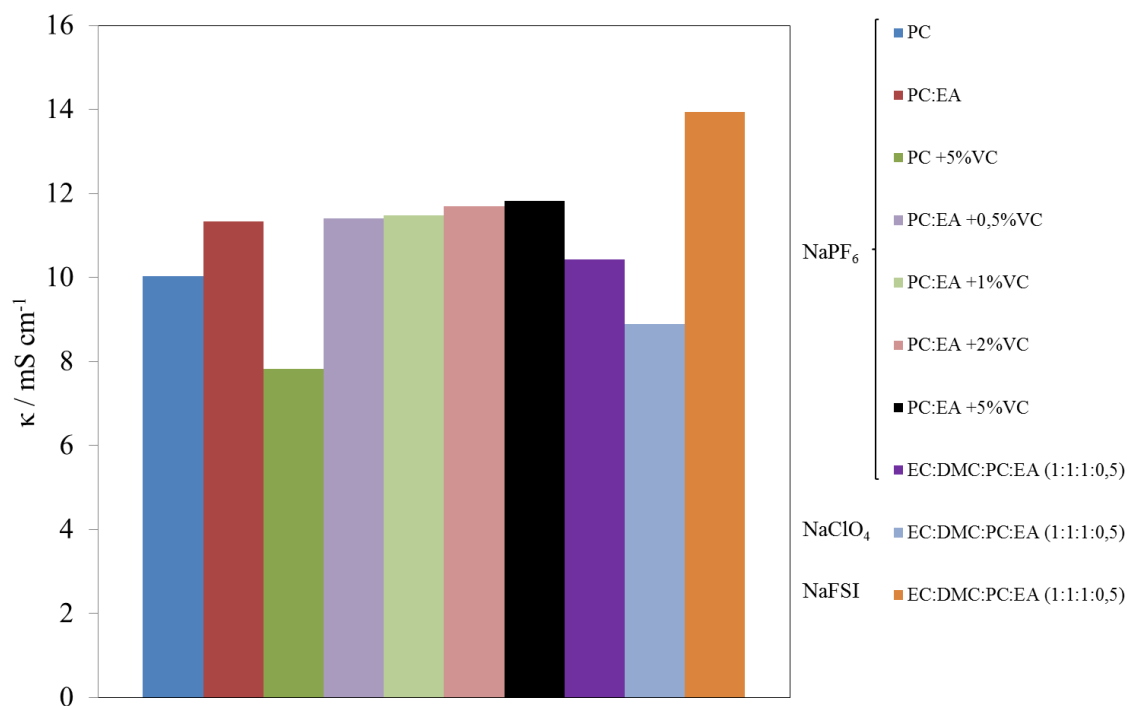
Lisa 2. SEMi kujutis $C(Mo_2C)$ elektroodi pinnast 25 000-kordsel suurendusel.



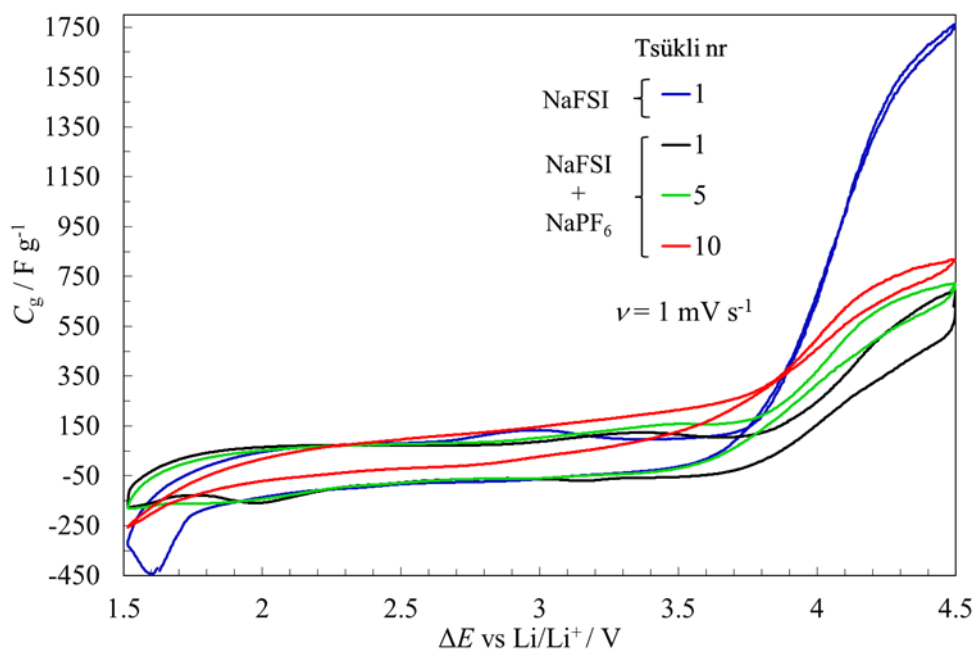
Lisa 3. Gaasisorptsioonimeetodi mõõtmisandmetest NLDFT meetodil arvutatud süsinikpulbri (C(Mo₂C)) ja viimasest valmistatud elektroodi (C(Mo₂C)el) poori jaotusfunktsioonid. Pidevjoonega on tähistatud pulber ja katkendjoonega rullpressitud elektrood.



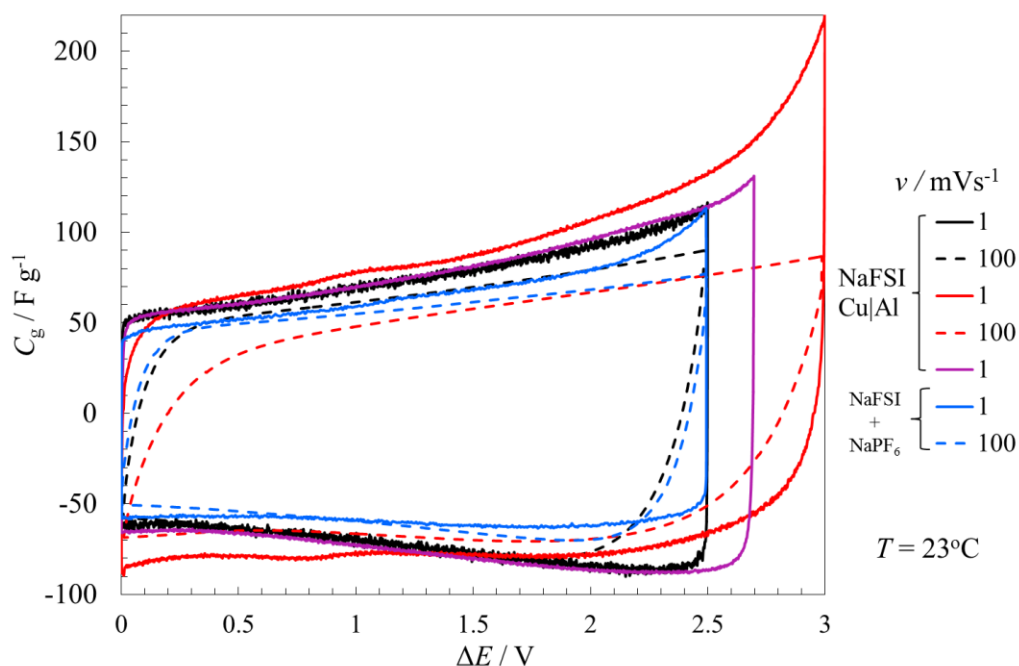
Lisa 4. Na-sooladel ning EC:DMC:PC:EA (ruumala järgi 1:1:1:0,5) solventsegul põhinevate elektrolüütide erijuhtivuse κ temperatuurisõltuvused.



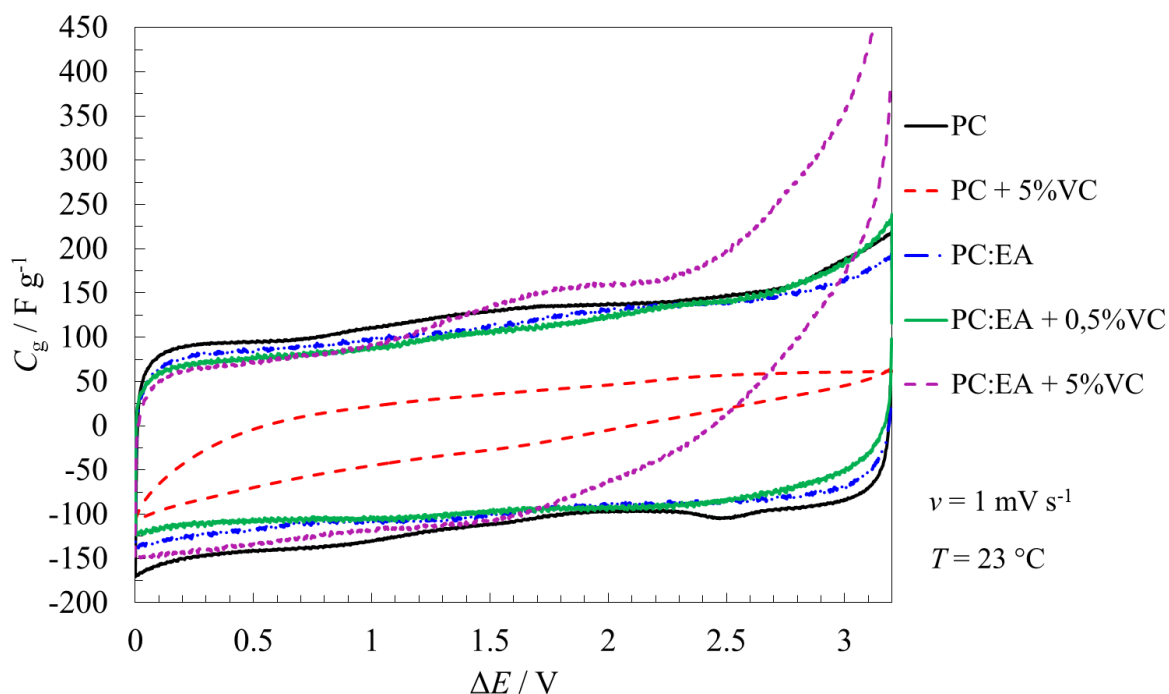
Lisa 5. Analüüsitud solventsüsteemide erijuhtivused temperatuuril 23 °C.



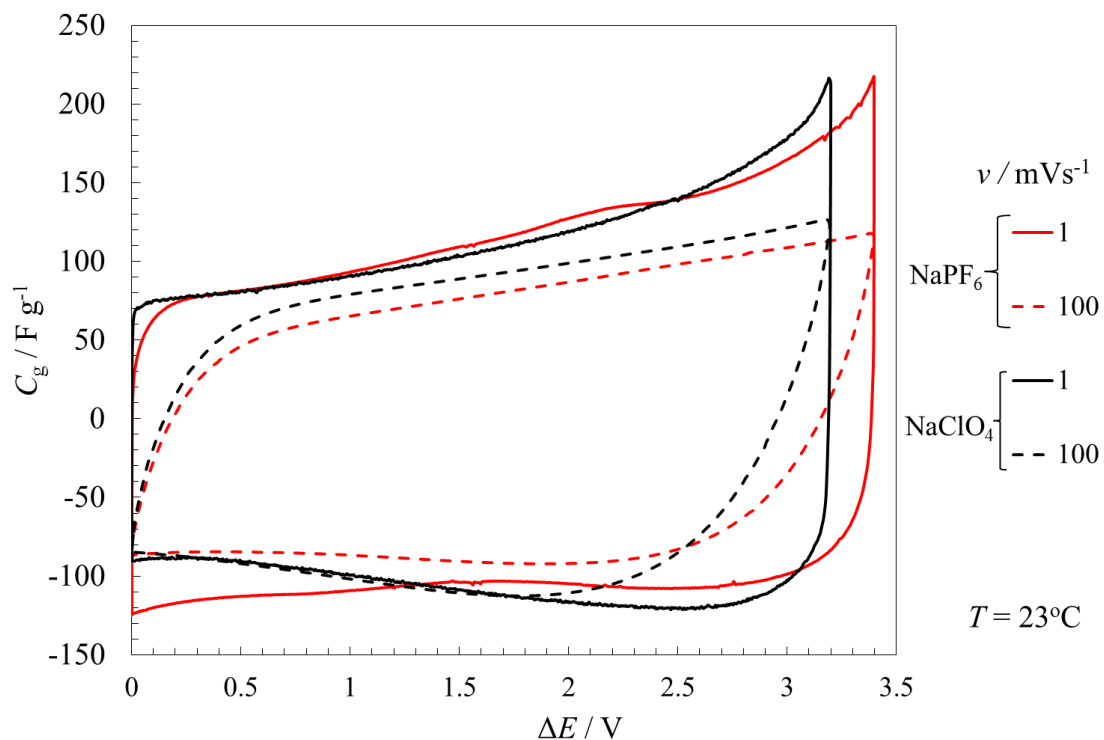
Lisa 6. 3-elektroodses mõõterakus Li-võrdluselektroodi suhtes mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g . Testsüsteemid koosnesid C(Mo₂C) elektroodidest ja joonisel märgitud soolade ning EC:DMC:PC:EA (1:1:1:0,5) elektrolüüdist.



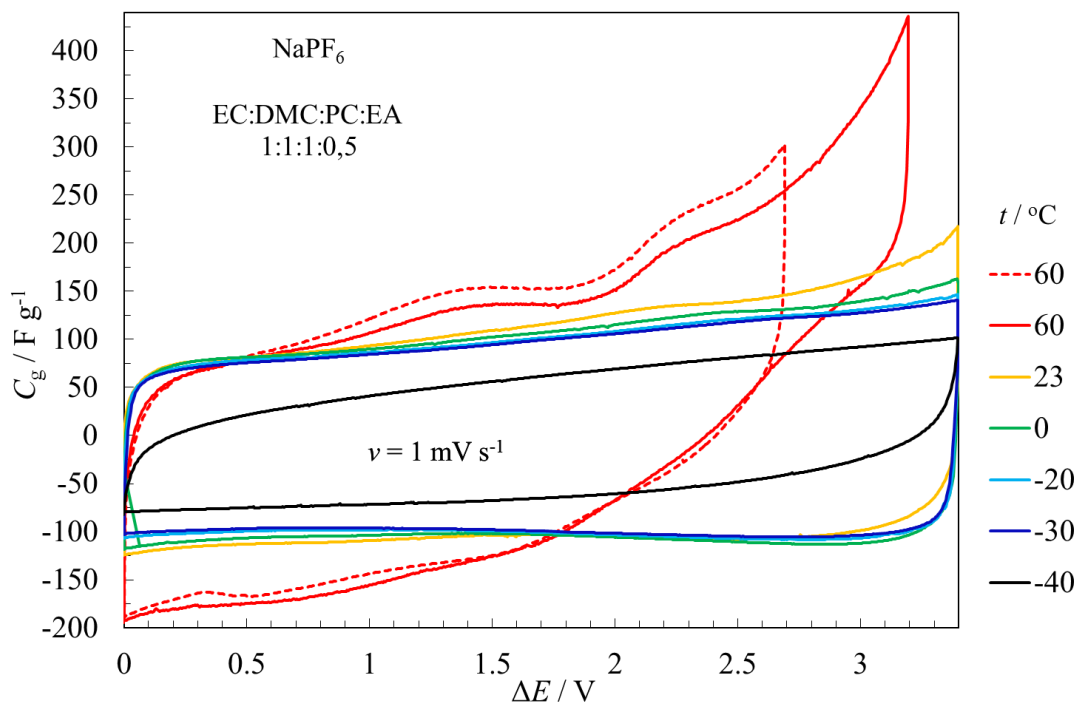
Lisa 7. NaFSI + EC:DMC:PC:EA (1:1:1:0,5) elektrolüüdiga testsüsteemide tsüklilised voltamperogrammid toatemperatuuril (23 °C), väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g , kus ühel juhul on kasutatud erinevaid volukollektoreid ja teisel juhul elektrolüüti lisatud 0.1M NaPF₆.



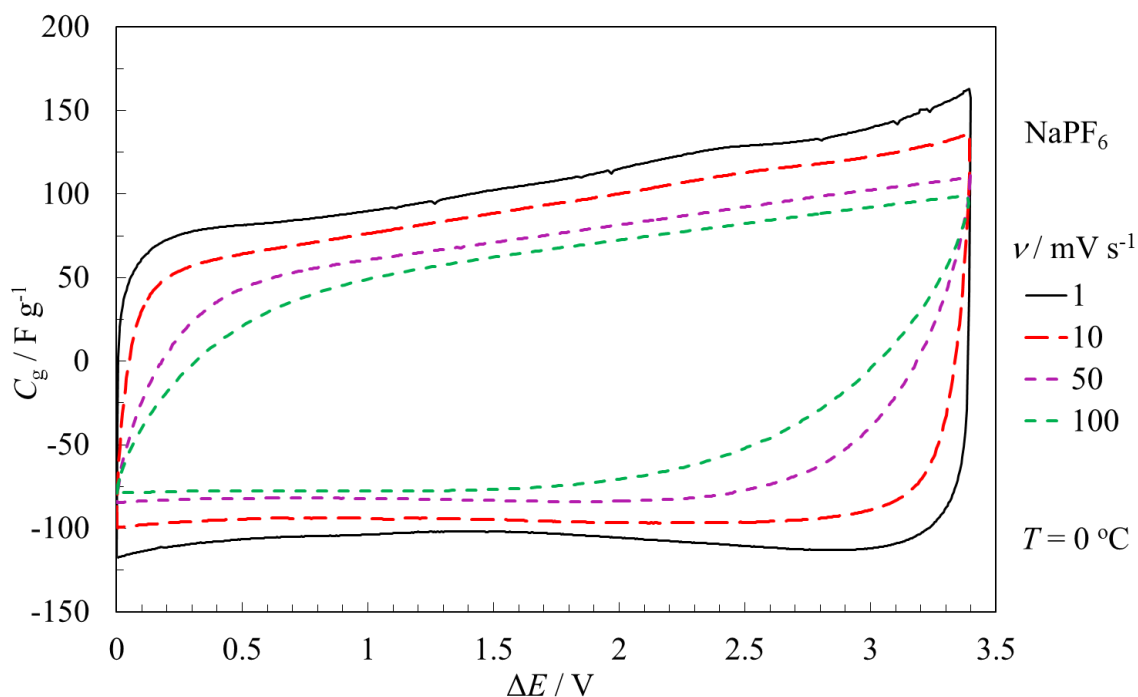
Lisa 8. Erinevate PC-l põhinevate elektrolüütidega testsüsteemide tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel 1 mV s⁻¹, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



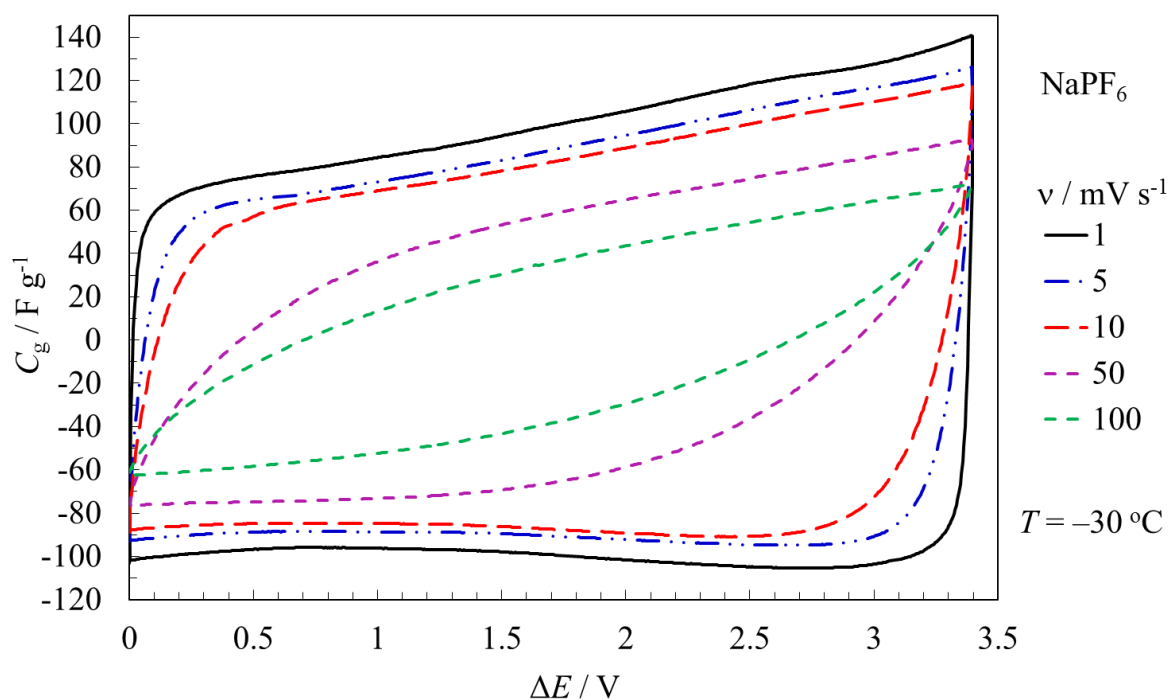
Lisa 9. Joonisel märgitud soolade ja EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemide tsüklilised voltamperogrammid toatemperatuuril potentsiaali laotuskiirustel 1 ja 100 mV s^{-1} , väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



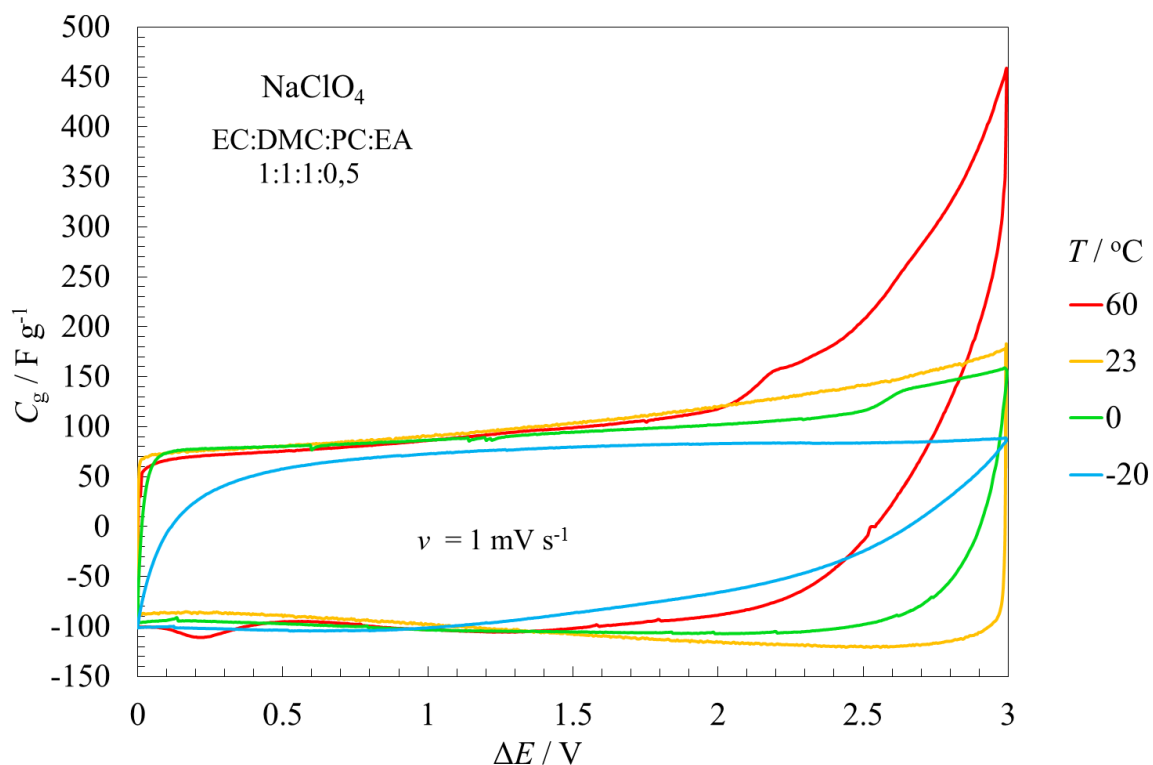
Lisa 10. 1 M NaPF_6 + EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemi tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



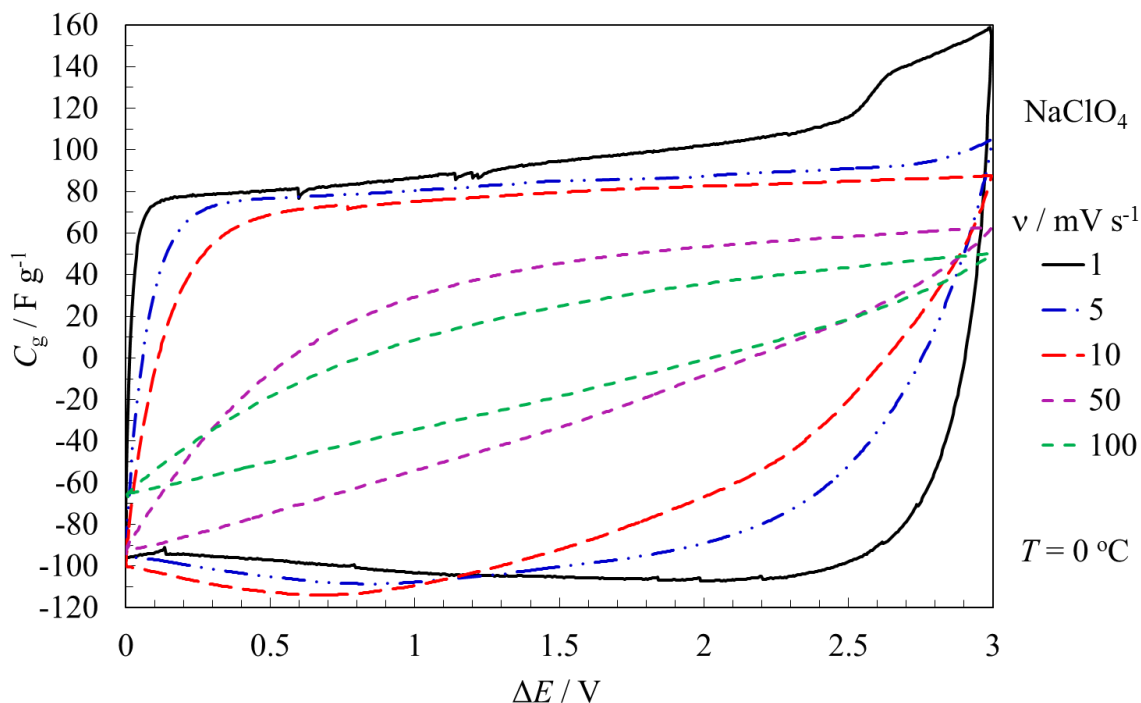
Lisa 11. 1 M NaPF₆ + EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemi tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ja temperatuuril 0 °C, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



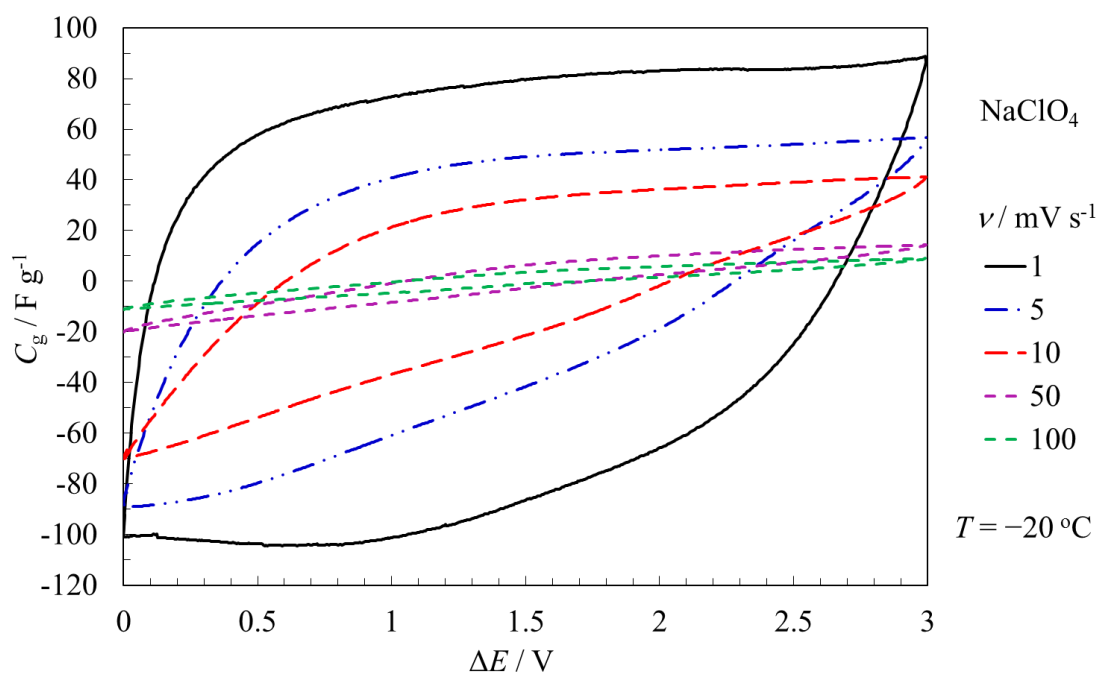
Lisa 12. 1 M NaPF₆ + EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemi tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ja temperatuuril -20 °C, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



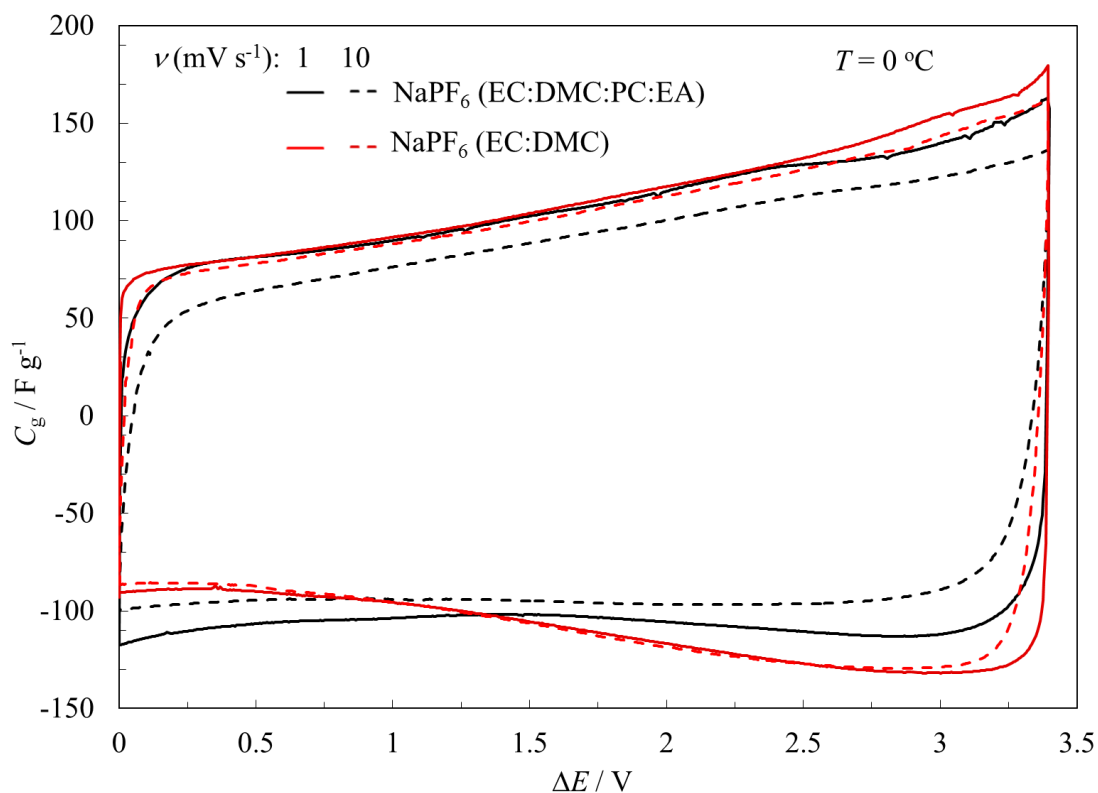
Lisa 13. 1 M NaClO₄ + EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemi tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



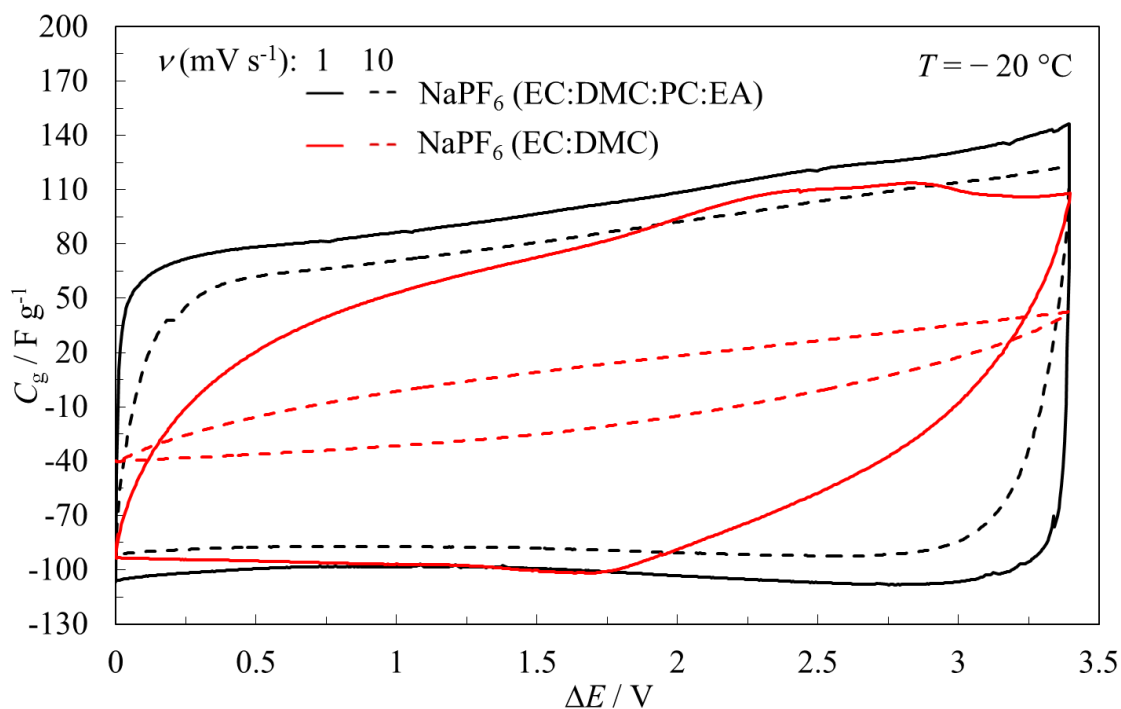
Lisa 14. 1 M NaClO₄ + EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemi tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ja temperatuuril 0 °C, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



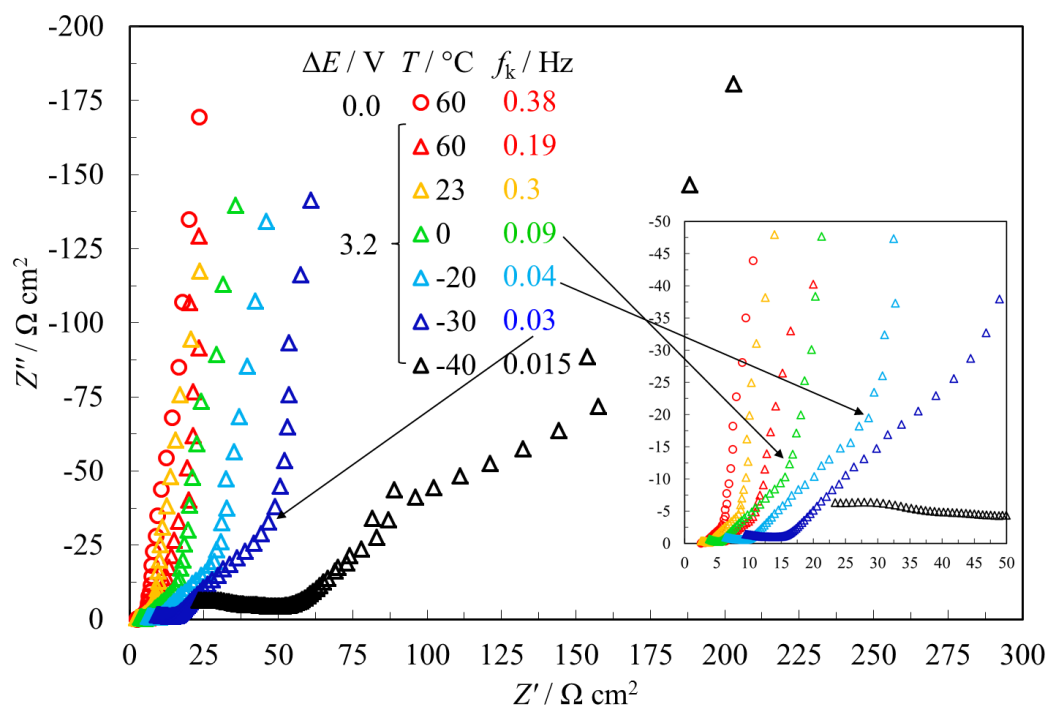
Lisa 15. 1 M NaClO₄ + EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemi tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1\text{ mV s}^{-1}$ ja temperatuuril $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



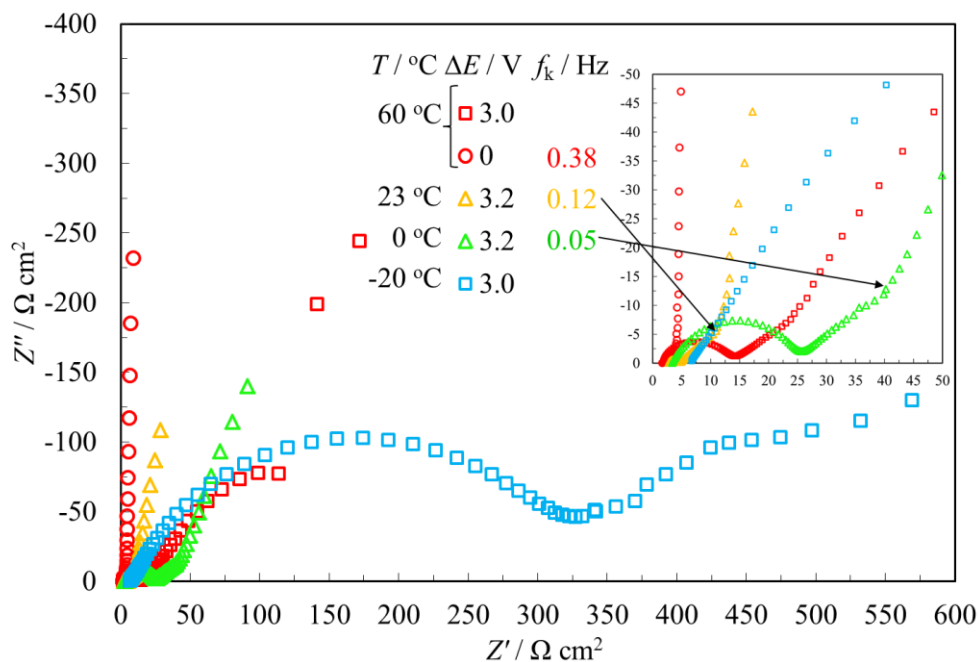
Lisa 16. Joonisel märgitud elektrolüüdi segude tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirustel 1 ja 10 mV s^{-1} ning temperatuuril $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



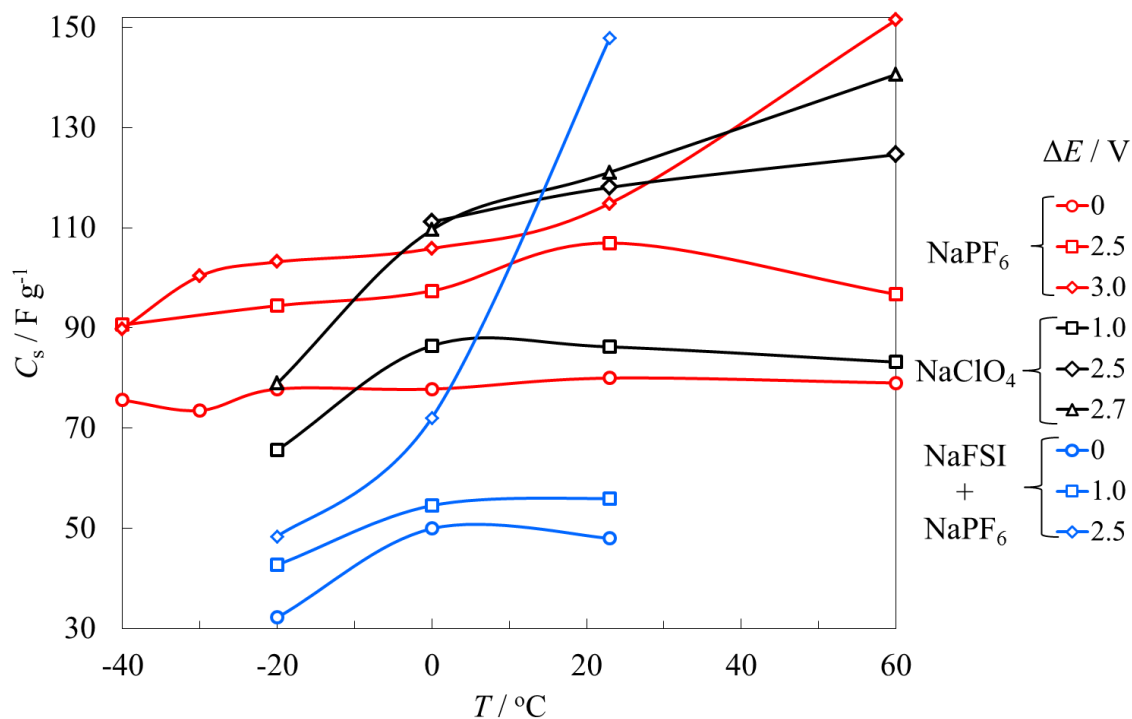
Lisa 17. Joonisel märgitud elektrolüütide segude tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirustel 1 ja 10 mV s^{-1} ning temperatuuril $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



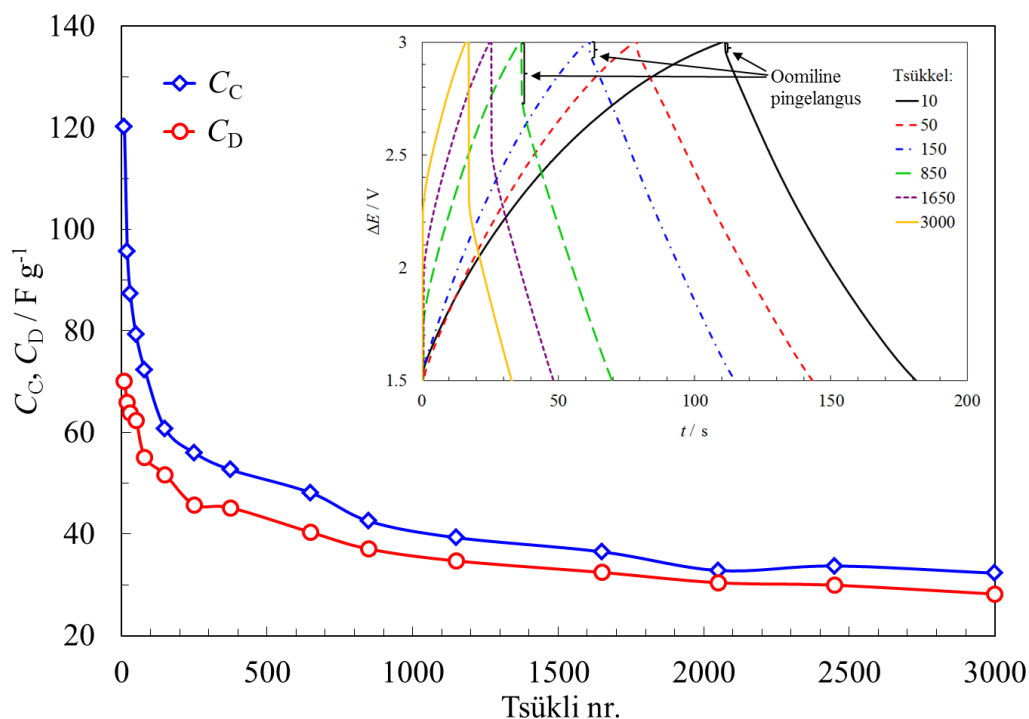
Lisa 18. 1 M NaPF_6 + EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemi Nyquisti graafikud erinevatel temperatuuridel. f_k – käänupunkti sagedus (*knee frequency*), millel toimub aeglaselt difusioonilt poorides üleminek ideaalsele mahtuvuslikule (või selle lähedasele) käitumisele, toodud joonisel koos vastavate temperatuuridega.



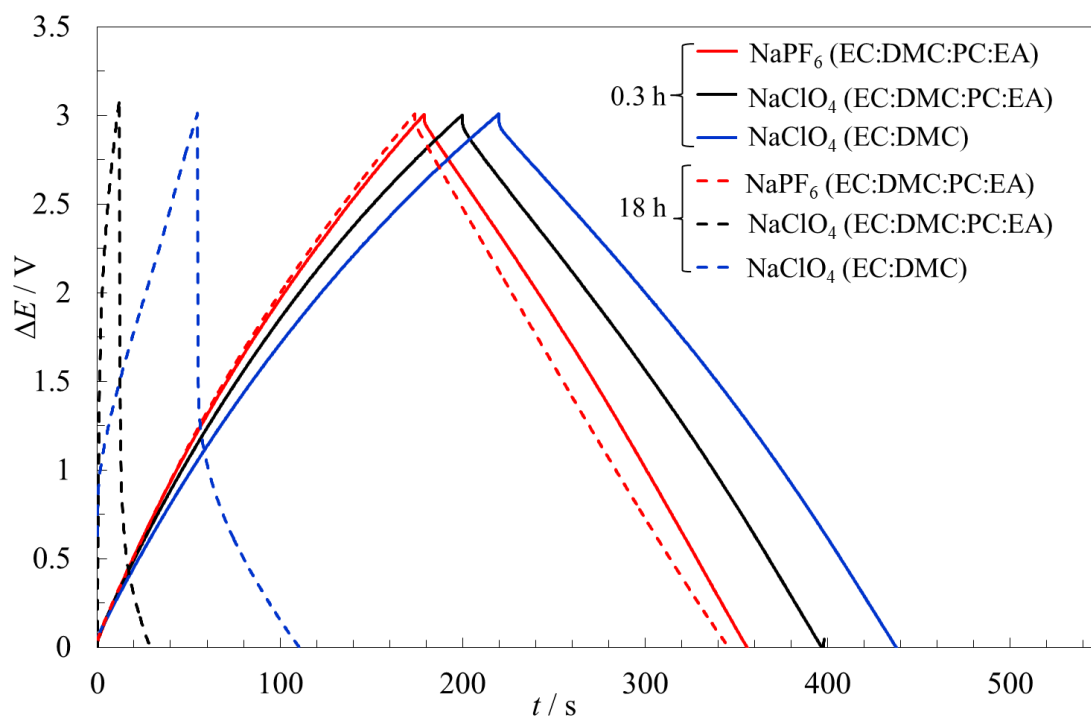
Lisa 19. 1 M NaClO₄ + EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemi Nyquisti graafikud erinevatel temperatuuridel. f_k – käänupunkti sagedus (*knee frequency*), millel toimub aeglaselt difusioonilt poorides üleminek ideaalsele mahtuvuslikule (või selle lähedasele) käitumisele, toodud joonisel koos vastavate temperatuuridega.



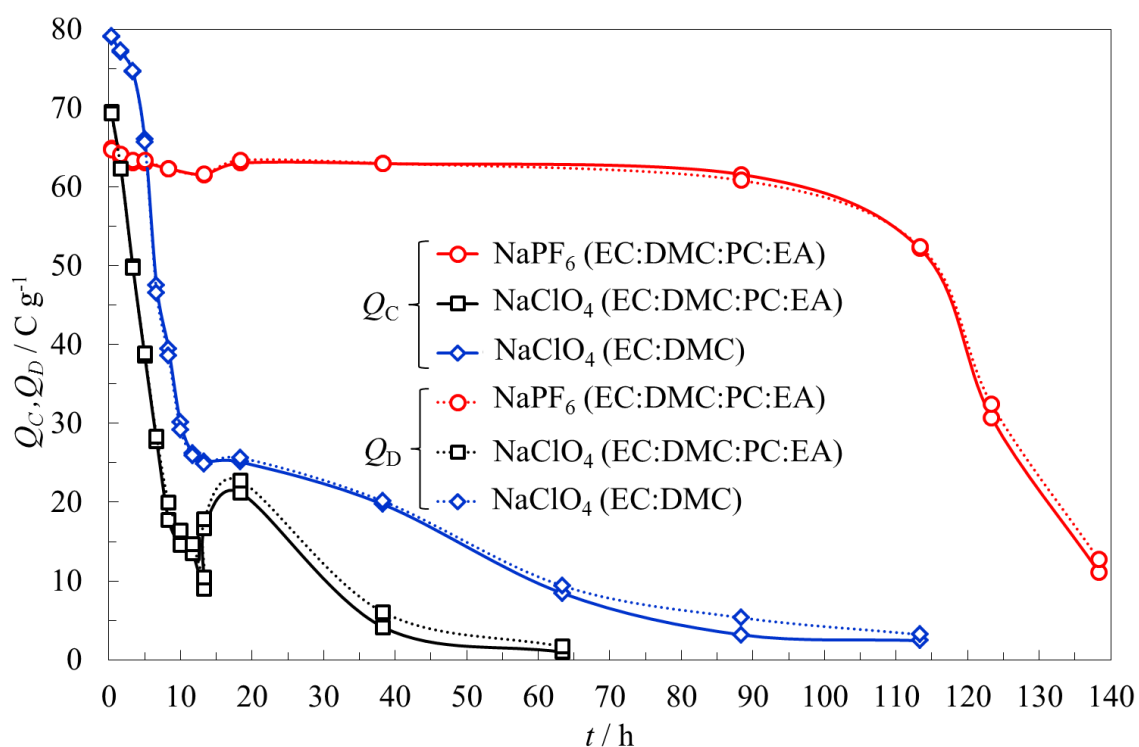
Lisa 20. Joonisel märgitud soolade ja EC:DMC:PC:EA elektrolüüdiga testsüsteemide madalsagedusliku järjestikmahtuvuse C_s sõltuvused temperatuurist erinevatel rakupotentsiaalidel ΔE .



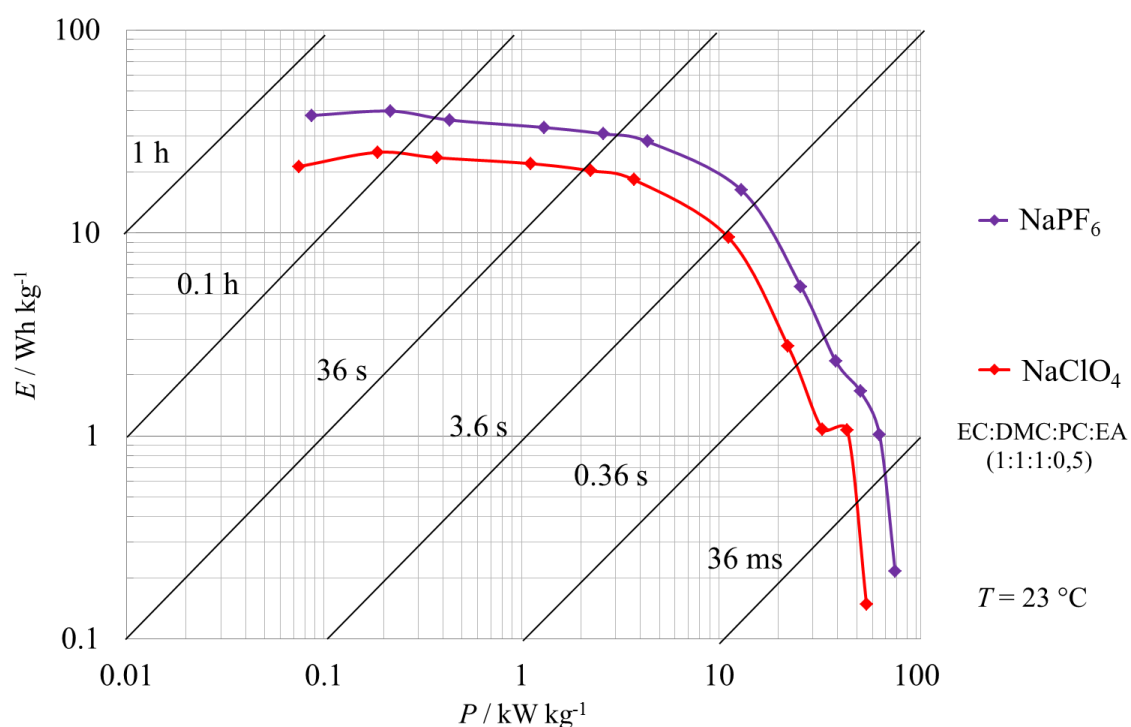
Lisa 21. Konstantse voolu meetodi tsüklitest arvutatud $\text{NaPF}_6 + \text{EC:DMC:PC:EA}$ testsüsteemi gravimeetrilised mahtuvused (C_C , C_D) temperatuuril $60\text{ }^\circ\text{C}$. Sisemisel joonisel on kujutatud laadimiskõverad erinevate tsüklite korral.



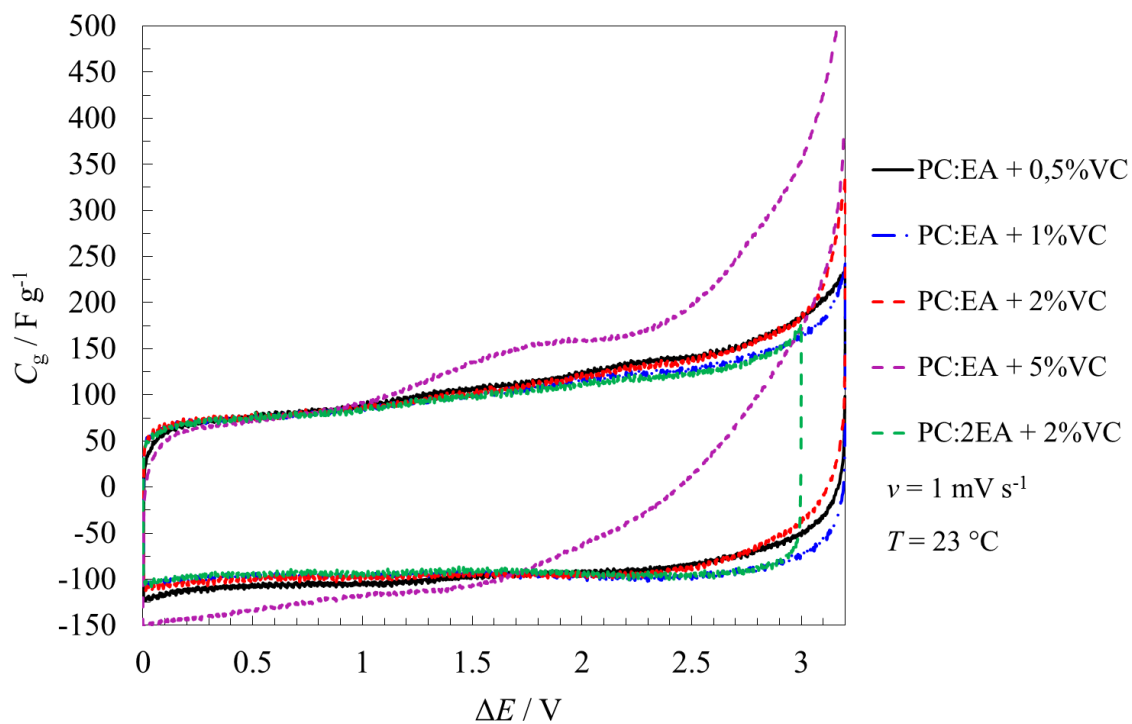
Lisa 22. Joonisel märgitud testsüsteemide kiirendatud vanandamise meetodil (*floating test*) saadud laadimiskõverad 20 min ja 18h järel.



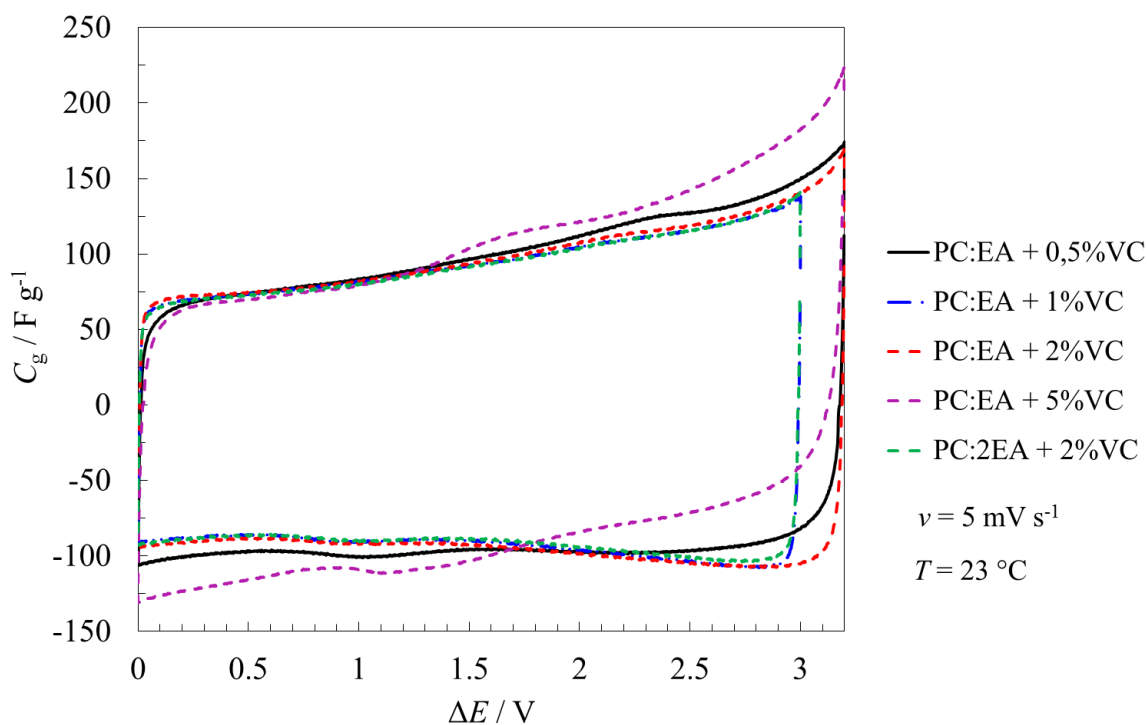
Lisa 23. Kiirendatud vanandamise meetodil (*floating test*) uuritud testsüsteemides salvestatud laengutiheduse sõltuvus testi kestusest.



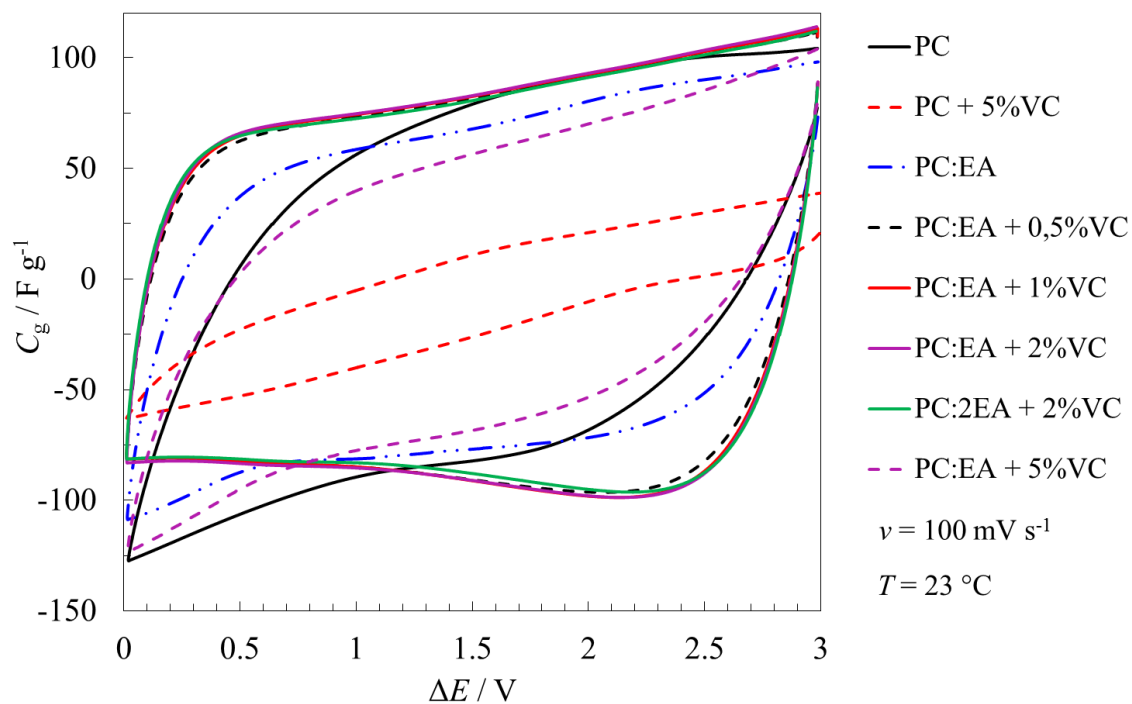
Lisa 24. Joonisel märgitud soolade 1 M lahuseid sisaldavate testsüsteemide Ragone'i sõltuvused.



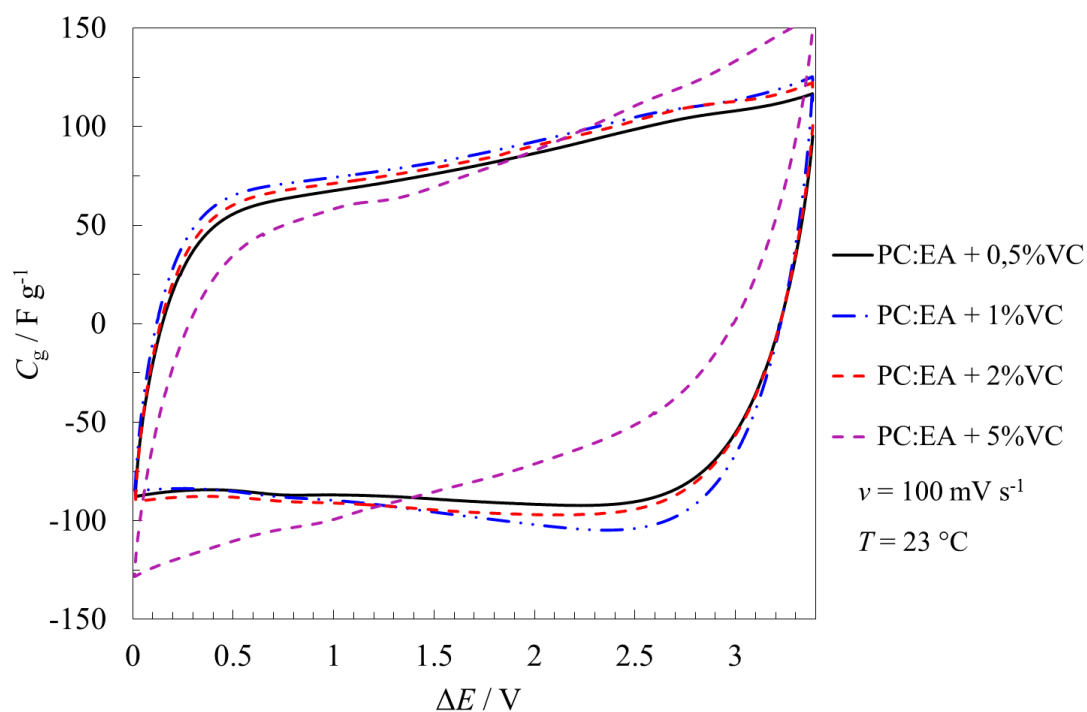
Lisa 25. VC-lisandit sisaldavate testsüsteemide voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel 1 mV s^{-1} , väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



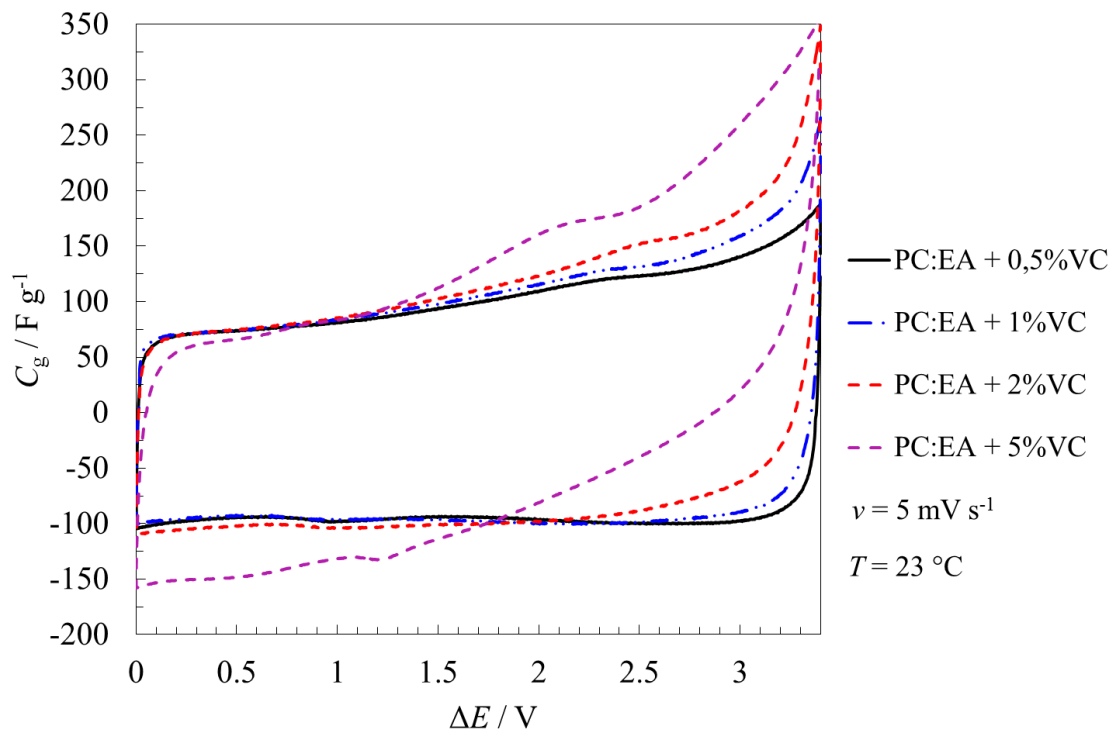
Lisa 26. VC-lisandit sisaldavate testsüsteemide tsüklilised voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1} , väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



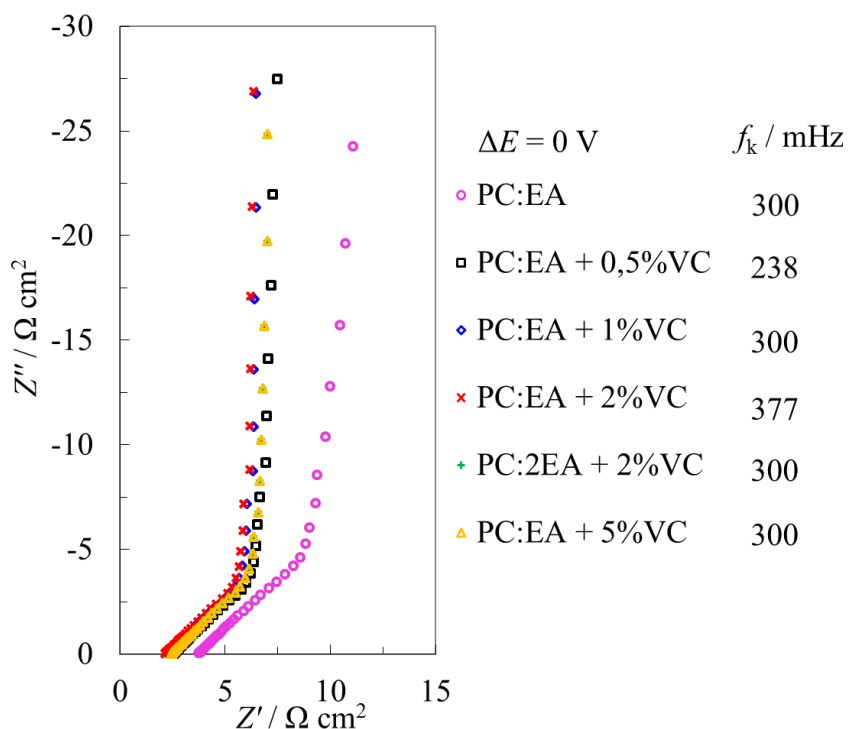
Lisa 27. Erinevate PC-l põhinevate elektrolüütide testsüsteemide voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel 100 mV s^{-1} , väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



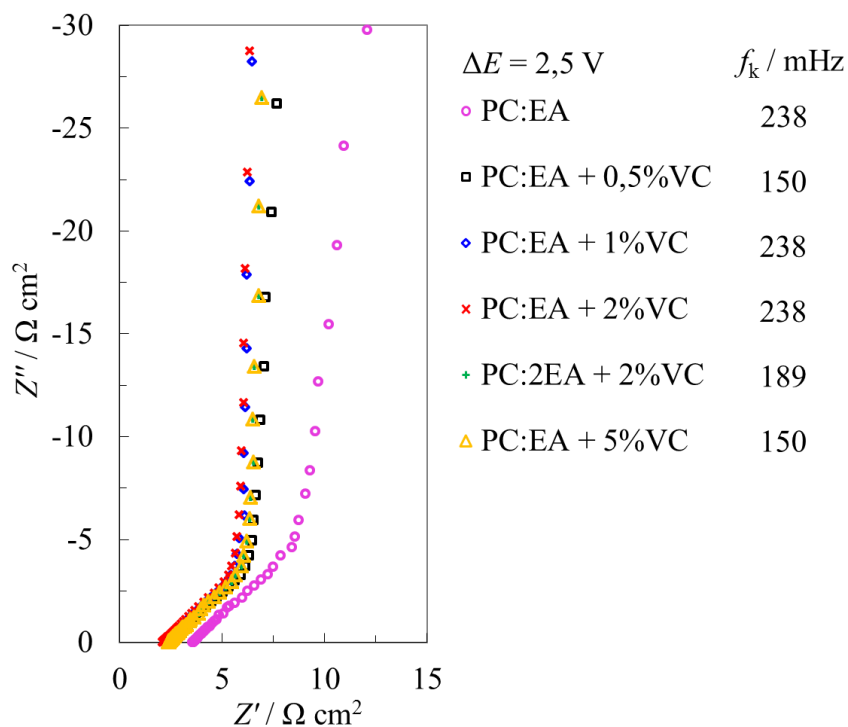
Lisa 28. VC-lisandit sisaldavate testsüsteemide voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel 100 mV s^{-1} , väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



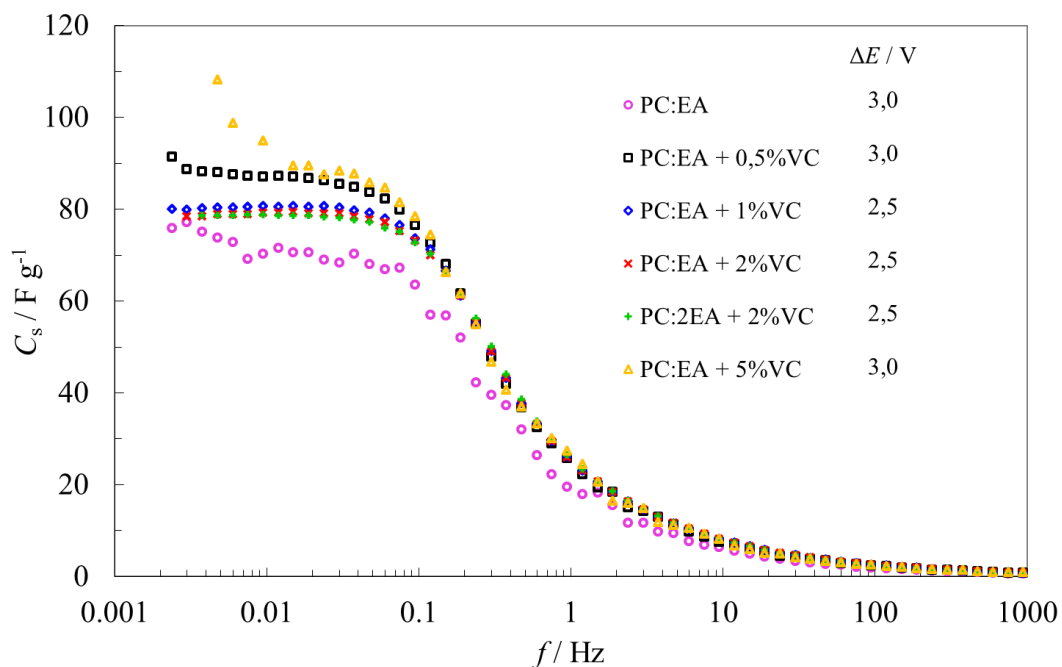
Lisa 29. VC-lisandit sisaldavate testsüsteemide voltamperogrammid potentsiaali laotuskiirusel 5 mV s^{-1} , väljendatuna gravimeetrilise mahtuvusena C_g .



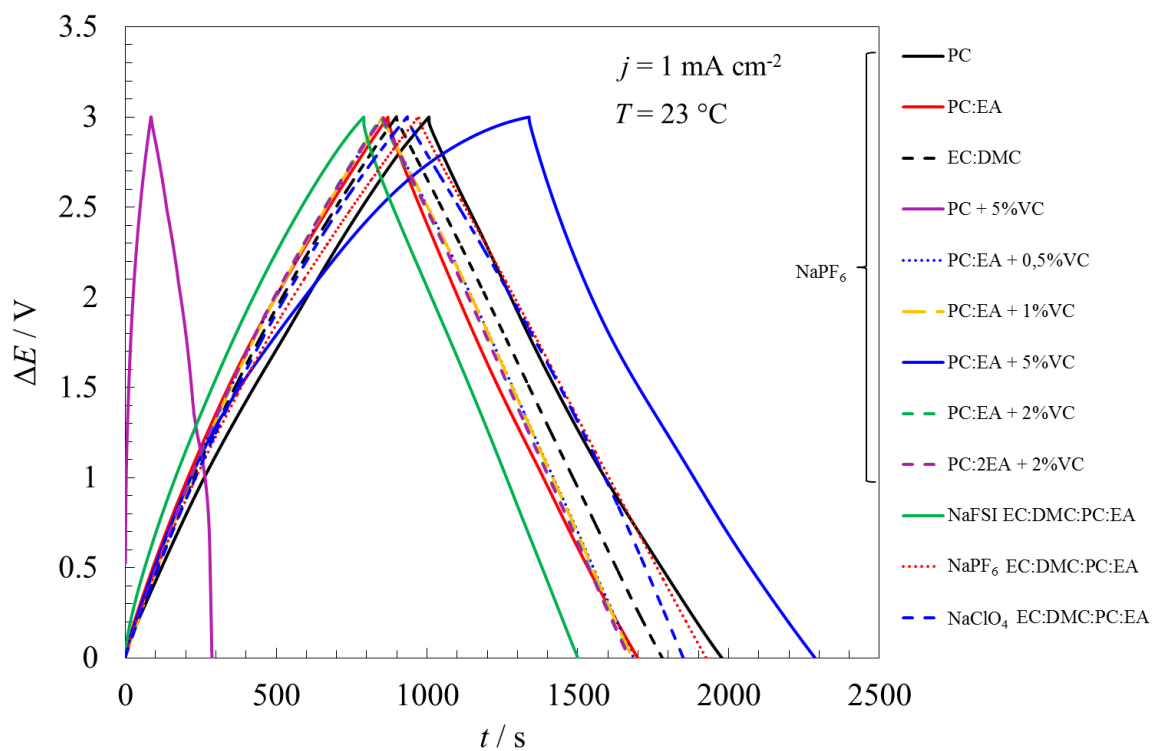
Lisa 30. VC-lisandit sisaldavate testsüsteemide Nyquisti graafikud toatemperatuuril ja rakupotentsiaalil $\Delta E = 0 \text{ V}$. Välja on toodud ka igale testsüsteemile vastav käanupunkti (f_k) sagedus.



Lisa 31. VC-lisandit sisaldavate testsüsteemide Nyquisti graafikud toatemperatuuril ja rakupotentsiaalil $\Delta E = 2,5 \text{ V}$. Välja on toodud ka igale testsüsteemile vastav käänupunkti (f_k) sagedus.



Lisa 32. VC-lisandit sisaldavate testsüsteemide impedantsi mõõtmistest arvutatud järjestikmahtuvuse (C_s) sagedusest sõltuvused toatemperatuuril ja joonisel märgitud rakupotentsiaalidel.



Lisa 33. Konstantsel voolutihedusel 1 mA cm^{-2} 3,0 V-ni laadimisel saadud laadimiskõverad erinevate elektrolüütide korral.



Characteristics of non-aqueous quaternary solvent mixture and Na-salts based supercapacitor electrolytes in a wide temperature range

R. Väli, A. Laheäär*, A. Jänes, E. Lust

Institute of Chemistry, University of Tartu, Ravila 14a, 50411 Tartu, Estonia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 October 2013

Received in revised form 5 December 2013

Accepted 27 December 2013

Available online 6 January 2014

Keywords:

Na-salt non-aqueous electrolyte

Low-temperature supercapacitor

Carbide derived carbon

Solvent mixture for wide temperature range

ABSTRACT

The electrochemical characteristics of 1 M NaPF₆, NaClO₄ and NaN(SO₂F)₂ (i.e., NaFSI) solutions in a quaternary solvent mixture of ethylene carbonate, dimethyl carbonate, propylene carbonate and ethyl acetate, in a 1:1:1:0.5 ratio by volume, were studied for application as electrolytes of supercapacitors working in a wide temperature range (from −40 to 60 °C). Mainly microporous carbide derived carbon powder (synthesized from Mo₂C by chlorination at 800 °C) based electrodes exhibited nearly ideal capacitive behaviour at cell potentials up to 3.4 V in the NaPF₆ electrolyte, where also the limiting capacitance of 120 F g^{−1} was practically retained down to −30 °C. The slower electrolyte ions diffusion processes at low temperature caused smaller capacitance and inferior power performance for the NaClO₄ electrolyte based systems even at room-temperature. Cycle life measurements under floating potential conditions showed that the NaPF₆ electrolyte has much better electrochemical stability at 3.0 V floating compared to NaClO₄. Electrochemical stability problems observed with the NaFSI electrolyte due to oxidation of aluminium current collectors were not overcome by the addition of small concentration of aluminium-stabilizing NaPF₆ salt.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Supercapacitors as high power energy storage devices of virtually unlimited cycle life, in comparison with high energy battery storage, have gradually increasing number of applications, ranging from small-scale microcircuits and consumer electronic devices to larger-scale electric/hybrid vehicles and smart grid storage [1,2]. The variety of supercapacitor designs, including electrical double layer capacitors (EDLC), pseudocapacitive and hybrid electrochemical capacitors, gives numerous directions of research and development to improve the power and energy performance of supercapacitors. Continuous studies are being made on the synthesis of new electrode materials of high electrical double layer and/or redox process capacitance (carbon nanostructures of different surface chemistry and texture, metal oxides, conductive polymers, chemically modified carbons, intercalation compounds, etc.) [1,2]. However, in addition to electrode materials, much effort has to be made to optimize the separator chemical composition and surface morphology (i.e. wetting properties) as well as to find novel electrolytes demonstrating improved ion adsorption

characteristics, electrochemical stability and compatibility with electrode materials [1–3].

In this paper, the focus is on the characterization of novel non-aqueous sodium-ion based electrolytes. Conventional commercially applied non-aqueous supercapacitor electrolytes, e.g., tetraalkyl-ammonium salts in acetonitrile (AN) or in propylene carbonate (PC) allow applying cell potentials up to 2.7 V while maintaining long-lasting cyclability. However, alternative electrolytes are being studied for higher electrochemical stability, better power and energy performance in a wide temperature range, and reduced environmental harmfulness. Several Li-ion based electrolytes in a binary solvent mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC), known from Li-ion batteries [4–9], such as LiPF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃ and LiB(C₂O₄)₂, have been electrochemically tested to analyze their applicability in EDLCs [10–12] or in hybrid capacitors [13]. It was found that rather high cell potentials of up to 3.2 V with retained ideal capacitive behavior in such electrolytes can be applied for EDLCs with carbide derived carbon based electrodes. The studies on similar Na-salts based systems, containing NaPF₆ and NaClO₄ electrolytes in the same binary solvent mixture, revealed that the much more abundant Na-ion based salts can be successfully applied in supercapacitors [14]. These findings lead to the subsequent experiments to study such electrolytes in a wide working temperature range (from −40 to 60 °C) in order to broaden the possible application areas. Two solvents of low

* Corresponding author. Tel.: +372 737 6636.
E-mail address: ann.laheaar@ut.ee (A. Laheäär).

melting point, propylene carbonate and ethyl acetate, were added to the above mentioned binary solvent mixture to improve the low-temperature ionic conductivity and viscosity of the electrolytes under study.

The ionic conductivities of tetraalkyl-ammonium salts in the conventional single solvent systems (AN, PC, etc.) are generally higher in comparison with Li-salts (also Na-salts) containing the same anion (e.g. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$ and LiBF_4) [15], owing to the restricted ion pairing of the tetraalkyl- cations. However, the resistive processes and power performance of supercapacitors based on electrolyte solutions in PC alone are inferior to various solvent systems, and the good performance of AN based electrolytes is opposed by its high toxicity [16,17]. Another aim for the studies on Na-salt based electrolytes for supercapacitors is to develop a mutual electrolyte system that could be applied also in Na-ion batteries [18–20] which are currently one of the most developed type of batteries, and thus enable possible mass production and concurrent price reduction.

2. Experimental

Special hermetic aluminium two- and three-electrode (Hohsen Corp.) test cells were assembled in a nitrogen-atmosphere glove box (Labmaster sp, MBraun) for the electrochemical characterization at practically water and oxygen free (<0.1 ppm) conditions. Electrochemical behaviour was evaluated by cyclic voltammetry and constant current methods, and the impedance spectra were recorded using a 1252A Solartron frequency response analyser and a SI1287 potentiostat with a 5 mV modulation. The gas-tight test cells were taken out from the glove-box for the measurements in a freezer at low temperatures and in a furnace at 60 °C.

The electrodes were prepared from a high surface area carbide derived carbon powder $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ that was synthesized from molybdenum carbide by chlorination at 800 °C [21]. The $\sim 105 \pm 5 \mu\text{m}$ thick electrode layers were roll-pressed from active material paste containing 5 wt% of polytetrafluoroethylene (PTFE) as binder (60% solution in H_2O (Aldrich)). Thin Al electrical contact layer of $\sim 2 \mu\text{m}$ was deposited onto one side of the electrode layers by magnetron sputtering method (AJA International) to reduce the ohmic potential drop (IR -drop) during charge/discharge process. Similarly prepared electrodes had been earlier applied to study room-temperature behaviour of the NaPF_6 and NaClO_4 electrolytes in a binary solvent mixture of EC and DMC [14]. The working electrodes (WE) and counter electrodes (CE) of three-electrode systems were cut from the same electrode layer and had cross-sectional surface areas of 0.28 cm^2 and 2.0 cm^2 , respectively. The carbon mass loading of electrodes was $\sim 5.7 \text{ mg cm}^{-2}$. The reference electrode (RE) applied was Li-ring (Li/Li^+) in the working electrolyte solution. The cross-sectional surface area was 2.0 cm^2 for both electrodes in the symmetrical two-electrode test cells.

The detailed physical characterization of $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ powders, synthesized at various chlorination temperatures, by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and nitrogen adsorption can be found in Ref. [21]. The specific surface area of the $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ powder under study was 1680 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Brunauer-Emmett-Teller method), micropore area and volume calculated from t -plot method were 1560 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and 1.2 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectively, and the total pore volume was 1.4 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Thus, the carbon was mainly microporous with some mesoporosity, and less than 10% decrease in both total and microporous surface area was established after preparing electrode layers from the powder. Based on XRD and Raman data, the $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ carbon was mainly amorphous with some small localized graphitic areas [21].

The studied electrolytes were 1 M solutions of NaPF_6 (98%, Aldrich) or NaClO_4 (98%, Sigma-Aldrich) and 0.9 M solution

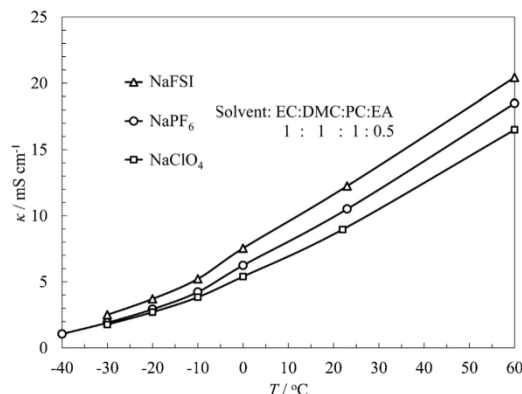


Fig. 1. Temperature dependence of the specific ionic conductivities of the bulk 1 M electrolytes under study.

of sodium bis(fluorosulfonyl)imide $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (NaFSI, 99.7%, Solvionic), with 0.1 M NaPF_6 addition as the aluminium corrosion inhibitor, in a quaternary solvent mixture comprised of ethylene carbonate (EC, 99%, Sigma-Aldrich), dimethyl carbonate (DMC, 99%, Sigma-Aldrich), propylene carbonate (PC, 99.7%, Sigma-Aldrich) and ethyl acetate (EA, Merck, Selectipur®) in a volume ratio 1:1:1:0.5. The specific ionic conductivities of the electrolyte solutions were measured using a self-prepared conductivity cell with platinum plate electrodes, for which the cell constant was determined from the measured values of the high-frequency impedance for two standard electrolyte solutions of known ionic conductivities: 0.1 M and 0.01 M KCl aqueous solutions at $T = 23^\circ\text{C}$. The mesoporous polypropylene separator (Celgard® 2400), placed between the $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ electrodes, was impregnated with the working electrolyte solution for several hours before measurements.

The two-electrode supercapacitor test cells under study are further noted as 'salt-TC', with 'salt' being NaPF_6 , NaClO_4 or NaFSI (with NaPF_6), referring to the 1 M electrolytes in the quaternary solvent mixture.

3. Results and discussion

3.1. Temperature dependence of electrolyte ionic conductivities

The ionic conductivities (κ) of the electrolyte solutions under study were measured at temperatures from -40 to 60°C . According to Fig. 1, the NaFSI electrolyte has the highest ionic conductivity in the wide temperature range, followed by NaPF_6 and NaClO_4 . The conductivities of all electrolytes decrease remarkably when lowering the temperature from 60 to -40°C . The measured values of κ , around 10 mS cm^{-1} at room temperature, are similar to traditional Li-ion battery electrolytes and somewhat lower compared to tetraalkyl-ammonium salt solutions in binary or ternary solvent mixtures of different carbonates and esters [16,17].

3.2. Cyclic voltammetry measurements

The cyclic voltammograms (CVs) were measured in two-electrode test cells at potential scan rates (ν) from 1 to 100 mV s^{-1} to establish the region of ideal polarizability of the $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ electrodes in the tested electrolytes. All CVs presented hereafter

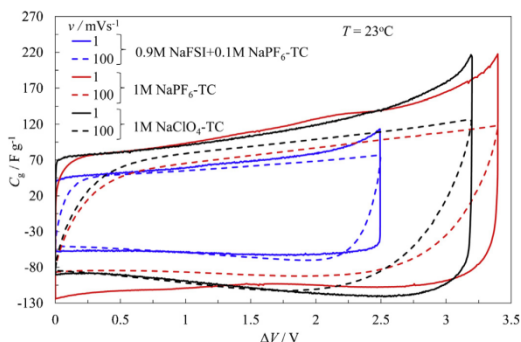


Fig. 2. Cyclic voltammograms, presented as gravimetric capacitance vs. cell potential, for NaPF₆-TC, NaClO₄-TC and NaFSI-TC at $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 23^\circ\text{C}$.

are expressed as gravimetric capacitance (C_g) per one electrode, calculated according to Eq. (1):

$$C_g = \frac{4jS_{el}}{\nu m_{el}} \quad (1)$$

where j is the current density (A cm^{-2}), S_{el} is the cross-sectional surface area of electrodes (2 cm^2) and m_{el} is the mass of two electrodes (g).

According to Fig. 2 NaPF₆-TC and NaClO₄-TC have similar discharge C_g values up to 120 F g^{-1} at $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 23^\circ\text{C}$ conditions. Somewhat lower capacitance for NaClO₄-TC at cell potential $\Delta V < 1.0 \text{ V}$ can be explained by the higher coordinating ability (and ion-pairing) of ClO_4^- anions compared to PF_6^- anions [22–24]. Therefore, the electrostatic attraction forces at $\Delta V < 1.0 \text{ V}$ are probably insufficient for the partial solvation shell removal from ClO_4^- , causing reduced anion adsorption in the porous network of C(Mo₂C) electrodes. Similar effect was observed with Na-salt electrolytes in a binary solvent mixture [14]. At higher cell potential scan rate ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) the CVs have distorted shape due to electrolyte mass transfer resistance and the maximal equilibrium capacitance was not reached. The obtained C_g values are comparable to supercapacitor systems tested earlier with the same kind of electrodes in $1 \text{ M } (\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ solution in AN ($C_g < 140 \text{ F g}^{-1}$) [25], in EMImBF₄ ionic liquid ($C_g \leq 130 \text{ F g}^{-1}$) [26] and in the different Li-salt solutions ($C_g < 125 \text{ F g}^{-1}$) [10–12]. Of course C_g values alone do not give adequate information for comparison of different electrolyte systems. The maximum ΔV and resistive processes strongly influence the energy and power performance.

The maximum ΔV , where the ideal capacitive behavior remains, was only 2.5 V for the NaFSI-TC in comparison with 3.2 V and 3.4 V for the NaClO₄-TC and NaPF₆-TC, respectively. Also much lower capacitance values up to 70 F g^{-1} were calculated for the NaFSI-TC (Fig. 2).

Based on the 3-electrode CVs in Fig. 3, extensive oxidation reaction takes place at working electrode potentials $E > 3.6 \text{ V vs. Li/Li}^+$ RE in the system with NaFSI electrolyte. These faradic processes can be related to the corrosion of aluminium current collectors deposited on the C(Mo₂C) electrodes, as Al working electrode has been shown to react with FSI[−] anion based electrolytes at anodic potentials [27,28]. It was proposed in Ref. [28] to use PF_6^- anion addition in small concentration to FSI[−] electrolyte to act as Al corrosion inhibitor. However, the CVs in Fig. 3 demonstrate insufficient passivation of the oxidation reaction in the systems under study. Therefore the measurements with NaFSI electrolyte are not discussed in detail in this paper due to the low applicable cell potential

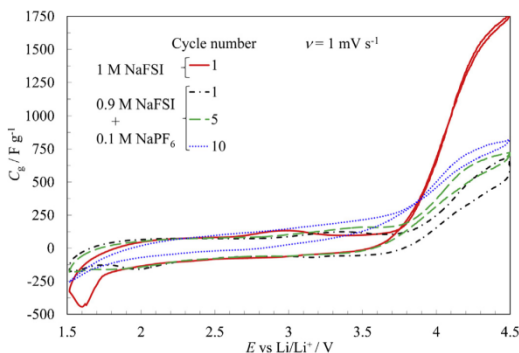


Fig. 3. Cyclic voltammograms, presented as gravimetric capacitance vs. working electrode potential (vs. Li/Li^+), for NaFSI based three-electrode test cell at $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 23^\circ\text{C}$.

for charge accumulation and the accompanying low achievable energy and power density values.

Figs. 4a and 4b show CVs measured at $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ for NaPF₆-TC and NaClO₄-TC in a wide temperature range. For NaPF₆-TC, nearly ideal capacitive behavior has been established at $\Delta V \leq 3.4 \text{ V}$ with little change in the calculated capacitance values ($C_g \leq 120 \text{ F g}^{-1}$) at temperatures from -30°C to 23°C (Fig. 4a). However, at -40°C the capacitance decreased by almost two times ($C_g \sim 70 \text{ F g}^{-1}$), which is probably caused by the increase in solvent mixture viscosity and the resulting too slow diffusion of solvated ions in the macro- and mesoporous matrix of the electrodes to establish the equilibrium capacitance of the electrodes. Also the partial desolvation of ions and carbon surface during the adsorption process might be hindered by the low temperature. Distortions in the shape of the CVs were observed at 60°C with a steep increase in capacitance at $\Delta V > 2.0 \text{ V}$, probably related to the electrochemical decomposition of either electrolyte salt or solvents. Despite the faradic processes, no blocking or passivation of the electrode surfaces seem to take place since the discharge capacitance is rather high, probably partly originating from the slow reduction/oxidation of the decomposition products.

For NaClO₄-TC, the rectangular CV shape, characteristic to ideal capacitive behavior, can be observed only from 0 to 23°C and at $\Delta V \leq 3.2 \text{ V}$ (Figs. 2 and 4b). Already at -20°C the increased viscosity of the electrolyte causes very slow ion transport in the electrode matrix, also related to the higher solvation ability and ion-pair formation for $\text{Na}^+\text{ClO}_4^-$ electrolyte in comparison with Na^+PF_6^- , as discussed earlier. Very small capacitance obtained at -40°C (not shown in Fig. 4b) suggests probable partial precipitation of the electrolyte salt. Therefore, the differences in ionic conductivities of bulk electrolytes in a wide temperature range do not give adequate information about the electrolyte behaviour in the narrow electrode pores, where the diffusion paths are restricted. Similarly to the NaPF₆-TC (Fig. 4a), the rise in capacitance at 60°C for NaClO₄-TC is related to the beginning of electrolyte decomposition reactions (Fig. 4b).

In order to justify the choice of the quaternary solvent system, supercapacitor test cells based on the same kind of C(Mo₂C) electrodes and 1 M NaPF_6 electrolyte in the binary EC:DMC mixture were studied at lower temperatures. It was found that there is little difference in the capacitance of the test cells based on electrolytes of quaternary and binary solvent mixture at $T \geq 0^\circ\text{C}$, however at $T = -20^\circ\text{C}$ the capacitance of the EC:DMC based test cell decreases remarkably, especially at higher ν (Fig. 4c). Thus, the addition of PC

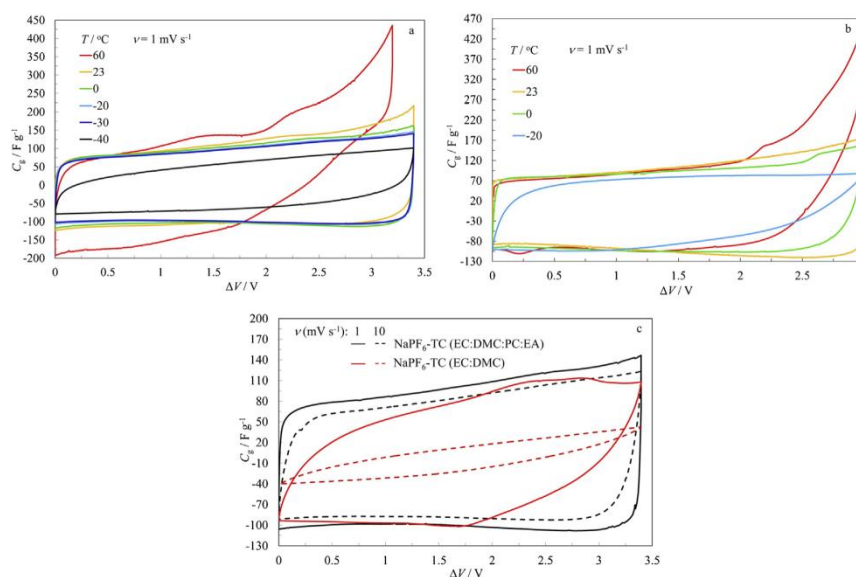


Fig. 4. Cyclic voltammograms, presented as gravimetric capacitance vs. cell potential, for (a) $\text{NaPF}_6\text{-TC}$ and (b) $\text{NaClO}_4\text{-TC}$ at $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ in a wide temperature range, and for (c) test cells based on 1 M NaPF_6 electrolytes in EC:DMC or EC:DMC:PC:EA at $\nu = 1$ or 10 mV s^{-1} and $T = -20^\circ \text{C}$.

and EA enhances the ionic conductivity and decreases the viscosity of the electrolytes at low temperature conditions.

3.3. Electrochemical impedance spectroscopy data

The Nyquist or complex impedance plane plots (Z''/Z') have been measured for the two-electrode test cells within the ac frequency region from $1 \cdot 10^{-3}$ to $3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ at different fixed ΔV with ac voltage amplitude of 5 mV (Figs. 5a and 5b).

The depressed semicircles at $f > 200 \text{ Hz}$ describe mixed kinetic processes at macroheterogeneous electrode regions, the formation of a thin passive layer on the sputtered aluminium current collectors, and the formation of a protecting solid electrolyte interface on the (negatively charged) electrode surface [10,29–33]. By lowering the temperature, the series resistance (R_s) values at $f \rightarrow \infty$, i.e., high-frequency Z' values, increase due to the decrease in electrolyte ionic conductivity (Fig. 1) and higher separator resistance. Wider semicircles are observed at lower temperatures as the charge transfer and mass transfer resistances increase noticeably (Figs. 5a and 5b). The R_s values at 23°C for the $\text{NaPF}_6\text{-TC}$ and $\text{NaClO}_4\text{-TC}$, based on either a quaternary solvent system in this study or a binary solvent system of EC:DMC [14], are approximately 2.5 times higher in comparison with the same electrodes, i.e., C(Mo_2C) synthesized by chlorination at 800°C , in 1 M $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ solution in AN, which is caused by the low viscosity of AN [25].

In the moderate ac frequency (~ 0.1 to $\sim 100 \text{ Hz}$) the ac signal detects only a part of the pore volume and diffusion-like mass transfer is the rate limiting process in this Nyquist plot region of nearly -45° slope [29,32–35]. Strong correlation appears between the test cell working temperature and the length of this so-called porous electrode section, i.e., the so-called knee-frequency (f_k) decreases at lower temperatures (Figs. 5a and 5b), expressing increased electrolyte diffusion resistance.

Nyquist plots for $\text{NaPF}_6\text{-TC}$ between temperatures of -30 and 60°C are almost vertical at low ac frequencies, indicating nearly

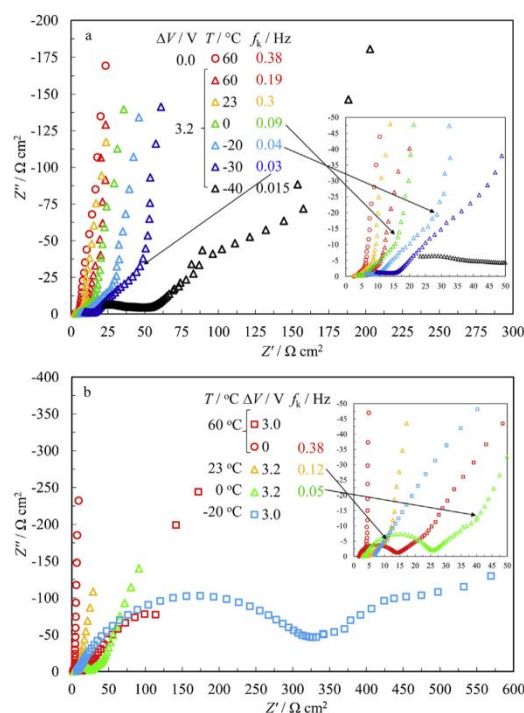


Fig. 5. Impedance spectra in a wide temperature range at different applied cell potentials for (a) $\text{NaPF}_6\text{-TC}$ and (b) $\text{NaClO}_4\text{-TC}$.

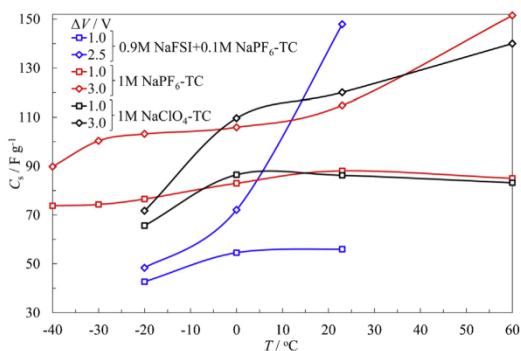


Fig. 6. Series capacitance dependence on temperature for NaPF₆-TC, NaClO₄-TC and NaFSI-TC at different applied cell potentials.

ideal capacitive behaviour (Fig. 5a) [2,29]. At -40°C the plots are slightly more slanted, indicating the existence of slow mixed kinetic process, i.e., electrostatic adsorption of ions is not the only rate limiting process. In case of NaClO₄-TC, ideal capacitive behavior was observed at 23°C up to $\Delta V < 3.2\text{ V}$ and at 0 and 60°C only if $\Delta V < 2.5\text{ V}$ (Fig. 5b). When $\Delta V \geq 2.5\text{ V}$ at 0 and 60°C , and for Nyquist plots at $T < 0^{\circ}\text{C}$, mixed kinetic behavior was established at low ac frequencies, where no f_k could be established, which is in correlation with the distorted CVs (Fig. 4b). The large semi-circles for NaClO₄-TC at -20°C are characteristic to highly resistive mixed kinetic processes.

Series capacitance (C_s) values were calculated from impedance data according to Eq. (2):

$$C_s = -\frac{1}{Z'' \cdot 2\pi f} \quad (2)$$

Fig. 6 illustrates C_s -dependencies for the test systems under study. Increase in C_s was observed by applying higher ΔV which is in a good correlation with C_g values calculated from the CVs measured (Figs. 2, 4a and 4b). C_s values for NaPF₆-TC depend less on temperature in comparison with NaClO₄-TC for which the increase in electrolyte viscosity at lower temperatures probably causes higher charge transfer and so-called pore diffusion resistance values. The higher C_s established at 60°C refers to the occurrence of faradic processes, which are induced by the combination of high temperature and high electrode polarizations as no increase in C_s was observed at lower applied $\Delta V = 1.0\text{ V}$. As was determined also from cyclic voltammetry data (Figs. 2 and 3), NaFSI causes extensive oxidation processes already at low $\Delta V \geq 2.5\text{ V}$, indicated by the steep increase in C_s , which are somewhat deactivated at lower temperatures $T \leq 0^{\circ}\text{C}$.

3.4. Accelerated ageing of supercapacitor test cells under floating conditions

NaPF₆-TC and NaClO₄-TC life times were evaluated under floating conditions at 23°C , i.e., test cells were charged at a constant current of 4 mA cm^{-2} from 0.0 to 3.0 V and, before discharging, held potentiostatically at 3.0 V . The hold period was 20 min between the first 20 charge and discharge processes, and 5 h hold periods subsequently. After some period of the floating test, the galvanostatic curves start to deviate from linear shape, and remarkable increase in the ohmic potential drop was observed especially for the NaClO₄-TC (Fig. 7a). In order to prevent misinterpretation of the non-linear curves, the capacitance was calculated for small ΔV ranges, and the charge densities for charging and discharging processes, Q_c and

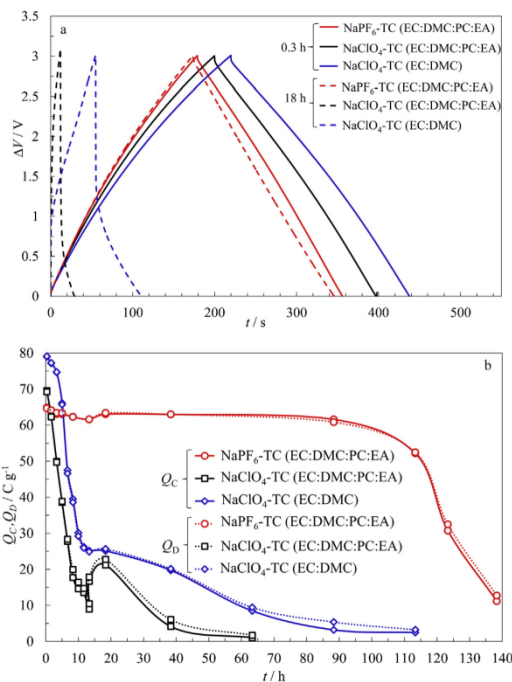


Fig. 7. Constant current charge/discharge curves after cell potential floating at $\Delta V = 3.0\text{ V}$ for 0.3 h and 18 h (a) and calculated charge and discharge process charge densities for the increasing floating duration (b) for the test cells described in the figure.

Q_d , were evaluated by integration of the curves of capacitance vs. ΔV . The change in Q_c and Q_d during the floating test describes more adequately the changes in the charge storage ability of the NaPF₆-TC and NaClO₄-TC (Fig. 7b).

Only a 6% charge density loss was observed during nearly 100 h floating for NaPF₆-TC, after which quicker degradation of the system started to take place, indicating that slow faradic degradation processes take place at $\Delta V = 3.0\text{ V}$ (Fig. 7b). However, very quick fading of nearly 4 times from the initial charge density was established for the NaClO₄-TC already during 10 h floating at $\Delta V = 3.0\text{ V}$. It has been established earlier that during regular constant current test at 23°C between ΔV from 1.5 to 3.0 V the cycle life for carbide derived carbon based supercapacitor test cells was better when using NaClO₄ electrolyte in a mixture of EC and DMC in comparison with the respective NaPF₆ electrolyte [14]. Therefore, the floating test was performed also for a test cell with 1 M NaClO_4 solution in binary EC:DMC to see the effect of binary and quaternary solvent mixtures. Quick decrease in the charge storage ability was also observed for the binary solvent mixture based system during the first 10 h of floating, but somewhat higher charge density was retained during the next 100 h . The quicker degradation of the quaternary solvent mixture based system might be related to the anodic and cathodic electrochemical stability of PC and EA solvents as well as to the different chemical composition, compactness and stability of the solid electrolyte interface formed on primarily the negatively charged electrode surface.

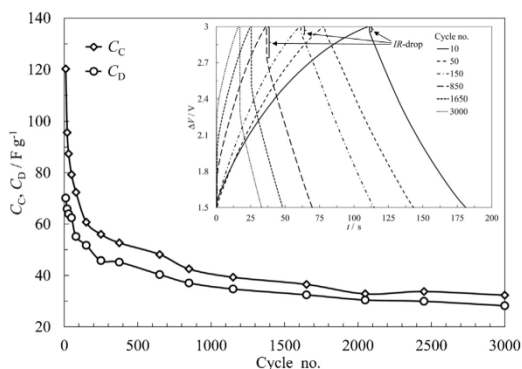


Fig. 8. Calculated charge and discharge capacitance values and constant current charge/discharge curves (figure inset) for NaPF₆-TC cycle life test at 60 °C.

3.5. Constant current charge/discharge measurements at 60 °C

Constant current charge/discharge method was applied between cell potentials of 1.5 and 3.0 V at fixed current density of 4 mA cm⁻² to test the cycle life of NaPF₆-TC at 60 °C (Fig. 8). Even though the impedance plot was fairly vertical at $\Delta V = 3.2$ V (Fig. 5a), the non-linear shape of the galvanostatic curves presented in the inset of Fig. 8 indicate the occurrence of faradic processes (and slow mass transfer processes) in addition to electrical double layer formation. Due to the quickly diminishing charge times and remarkable IR-drop increase with the number of charge cycles (inset of Fig. 8), the calculated average charge and discharge capacitances, C_C and C_D , decreased very quickly during the first 300 cycles and the electrical efficiency was only 70–90% during the consecutive cycles. By the 2000th cycle only a third of the initial capacitance (accumulated charge density) was retained. It can be stated that at 60 °C the quick electrochemical decomposition of NaPF₆ electrolyte causes high internal resistance and low electrical efficiency of the supercapacitor test cell, making this electrolyte unsuitable for practical applications at high temperatures. It should be mentioned that even the highly preferred electrolyte, Et₄NBF₄ in PC does not have excellent electrochemical stability at higher temperatures [15]. Also, Et₄NBF₄ in PC is characterized by rather poor performance at $T < 0$ °C.

3.6. Constant power discharge measurements–Ragone plots

Constant power discharge measurements were done at 23 °C between 1.5 V $\leq \Delta V \leq$ 3.0 V at discharge power values from 2 mW to 1.8 W to evaluate the specific performance of NaPF₆-TC and NaClO₄-TC. The Ragone plots, i.e., energy density (E) vs. power density (P), in Fig. 9 show that nearly 1.7 times higher energy and power densities were obtained for the NaPF₆-TC compared to NaClO₄-TC, which is in accordance with the results of impedance spectroscopy measurements (Figs. 5a and 5b). The characteristic time constants (τ_R) were evaluated from the maxima of capacitance imaginary part dependence on ac frequency ($C''f$ -plots) [36] (not shown for shortness). Taking into account the τ_R values of 3.35 s for NaPF₆-TC and 4.21 s for NaClO₄-TC at $\Delta V = 3.0$ V and the respective R_s values of $\sim 2.0 \Omega \text{ cm}^2$ and $\sim 2.6 \Omega \text{ cm}^2$ from Figs. 5a and 5b, the charge accumulation and release process at/inside the micro-meso-porous C(Mo₂C) electrodes in the NaPF₆-TC are faster due to shorter discharge times and lower series resistance, which in turn mean better power capability. Both test cells undergo an exponential decrease

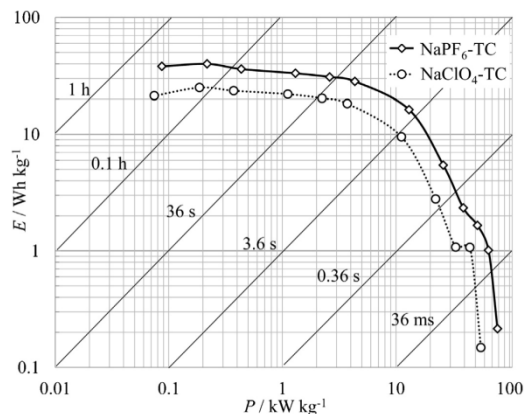


Fig. 9. Ragone plots for NaPF₆-TC and NaClO₄-TC at 23 °C.

in the attainable E at very high power conditions ($P > 10 \text{ kW kg}^{-1}$), which is caused by the high internal resistance and too slow ion mass transport at high rate discharge. The established maximum room-temperature energy ($< 40 \text{ Wh kg}^{-1}$) and power ($< 80 \text{ kW kg}^{-1}$) values from the more accurate constant power discharge method in Fig. 9 are only slightly lower than previously calculated E_{max} ($\sim 40 \text{ Wh kg}^{-1}$) and P_{max} ($\sim 90 \text{ kW kg}^{-1}$) from impedance data for the same Na-salt electrolytes in a binary EC:DMC solvent system [14]. However, despite the higher calculated P_{max} ($< 230 \text{ kW kg}^{-1}$), when using the 1 M (CH₃CH₂)₃CH₃NBF₄ solution in AN, the calculated E_{max} values are comparable ($< 40 \text{ Wh kg}^{-1}$) [25]. Therefore, the electrolyte ion sizes play a rather minor role in determining the electrode capacitance, as long as the ions fit into the pores.

4. Conclusions

Novel non-aqueous electrolytes were electrochemically characterized for supercapacitor applications in a wide temperature range (from -40 to 60 °C)–1 M solutions of NaPF₆, NaClO₄ and NaN(SO₂F)₂ (i.e., NaFSI) in a quaternary solvent mixture of ethylene carbonate, dimethyl carbonate, propylene carbonate and ethyl acetate in a 1:1:1:0.5 ratio by volume. It was found that supercapacitor test cells with electrodes prepared from mainly microporous carbide derived carbon allowed applying cell potentials up to 3.4 V, 3.2 V and 2.5 V, while maintaining nearly ideal capacitive behaviour when using respectively NaPF₆, NaClO₄ and NaFSI electrolytes. For NaPF₆ based test cell, the limiting capacitance of 120 F g^{-1} was practically retained down to -30 °C, however, in case of NaClO₄ electrolyte, capacitance decrease was observed already at temperatures lower than 0 °C. Electrochemical decomposition of electrolytes occurred at 60 °C and high cell potential (above 3.0 V) conditions. The smaller capacitance obtained at low temperatures and inferior power performance of the NaClO₄ electrolyte based system is probably caused by the higher coordinating ability of ClO₄⁻ anions and higher degree of ion-pairing. Much lower capacitance ($\sim 70 \text{ F g}^{-1}$) was calculated when using the NaFSI electrolyte, and cell potential of 2.5 V was the stability limit due to oxidative corrosion of the aluminium current collectors in this electrolyte, which also took place in the NaFSI electrolyte with addition of aluminium-stabilizing NaPF₆ salt.

Constant current charge/discharge test at 60 °C confirmed the slow degradation of the supercapacitor test cell due to electrolyte decomposition reactions. The floating cell potential measurements showed that the NaPF₆ electrolyte, in comparison with the one based on NaClO₄, can sustain much longer periods at 3.0 V without

losing much of its capacitance (up to ~100 h). In conclusion, novel Na-salt based electrolytes in a mixture of organic solvents are a promising option for supercapacitors working in a wide temperature range, however for a rather short cycle-life application.

Acknowledgements

This work has been partially supported by the Estonian Science Foundation Grant No. 8172, graduate school 'Functional materials and processes' receiving funding from the European Social Fund project 1.2.0401.09-0079, Estonian Ministry of Education and Research, European Social Fund project 3.2.1101.12-0019, and Estonian Centers of Excellence in Research (project 3.2.0101-0030).

References

- [1] F. Béguin, E. Frackowiak, M. Lu (Eds.), *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications*, Weinheim, 2013.
- [2] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [3] S.S. Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *J. Power Sources* 164 (2007) 351.
- [4] G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), *Lithium Batteries: Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- [5] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, H.-J. Kim, Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 247.
- [6] R. Marom, O. Haik, D. Aurbach, I.C. Halalay, Revisiting LiClO_4 as an Electrolyte for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A972.
- [7] L. Yang, M.M. Furczon, A. Xiao, B.L. Lucht, Z. Zhang, D.P. Abraham, Effect of impurities and moisture on lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) electrolyte performance in lithium-ion cells, *J. Power Sources* 195 (2010) 1698.
- [8] K. Xu, S.S. Zhang, U. Lee, J.L. Allen, T.R. Jow, LiBOB. Is it an alternative salt for lithium ion chemistry? *J. Power Sources* 146 (2005) 79.
- [9] L. Larush-Asraf, M. Biton, H. Teller, E. Zinigrad, D. Aurbach, On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) solutions, *J. Power Sources* 174 (2007) 400.
- [10] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical properties of carbide-derived carbon electrodes in non-aqueous electrolytes based on different Li-salts, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 9048.
- [11] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical Behavior of Carbide Derived Carbons in LiPF_6 and LiCF_3SO_3 Non-Aqueous Electrolytes, *ECS Trans.* 28 (8) (2010) 65.
- [12] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, Lithium bis(oxalato)borate as an electrolyte for microporous carbide-derived carbon based supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 669 (2012) 67.
- [13] V. Khomeiko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte, *J. Power Sources* 177 (2008) 643.
- [14] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, NaClO_4 and NaPF_6 as potential non-aqueous electrolyte salts for electrical double layer capacitor application, *Electrochim. Acta* 82 (2012) 309.
- [15] M. Ue, K. Ida, S. Mori, Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2989.
- [16] A. Jänes, E. Lust, Organic carbonate-organic ester-based non-aqueous electrolytes for electrical double layer capacitors, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 510.
- [17] A. Jänes, E. Lust, Use of organic esters as co-solvents for electrical double layer capacitors with low temperature performance, *J. Electroanal. Chem.* 588 (2006) 285.
- [18] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J.-M. Tarascon, M.R. Palacin, In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8572.
- [19] A. Ponrouch, R. Dedryvère, D. Monti, A.E. Demet, J.M. Ateba Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, M.R. Palacin, Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2361.
- [20] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3859.
- [21] A. Jänes, T. Thomborg, H. Kurig, E. Lust, Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide, *Carbon* 47 (2009) 23.
- [22] H. Mayfield, W. Bull, Co-ordinating tendencies of the hexafluorophosphate ion, *J. Chem. Soc. A* (1971) 2279.
- [23] M. Ue, Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3336.
- [24] D.M. Seo, O. Borodin, D. Balogh, M. O'Connell, Q. Ly, S.-D. Han, S. Passerini, W.A. Henderson, Electrolyte Solvation and Ionic Association III, Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures-Transport Properties, *J. Electrochem. Soc.* 160 (8) (2013) A1061.
- [25] T. Thomborg, A. Jänes, E. Lust, Energy and power performance of electrochemical double-layer capacitors based on molybdenum carbide derived carbon, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3138.
- [26] H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical Characteristics of Carbide-Derived Carbon | 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Supercapacitor Cells, *J. Electrochem. Soc.* 157 (3) (2010) A272.
- [27] E. Cho, J. Mun, O.B. Chae, O.M. Kwon, H.-T. Kim, J.H. Ryu, Y.G. Kim, S.M. Oh, Corrosion/passivation of aluminum current collector in bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 1.
- [28] M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2787.
- [29] E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Eds.), *Impedance spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., Wiley-Interscience, Hoboken, 2005.
- [30] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films: I. Theory, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C452.
- [31] E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, P. Nigu, P. Möller, S. Kallip, V. Sammelselg, Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes in various non-aqueous electrolytes, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 91.
- [32] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, E. Lust, Optimized Structure of Nanoporous Carbon-Based Double-Layer Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) E24.
- [33] T. Thomborg, A. Jänes, E. Lust, Energy and power performance of vanadium carbide derived carbon electrode materials for supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 630 (2009) 55.
- [34] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, E. Lust, Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor, *J. Power Sources* 133 (2004) 320.
- [35] E. Lust, A. Jänes, T. Pärn, P. Nigu, Influence of nanoporous carbon electrode thickness on the electrochemical characteristics of a nanoporous carbon/tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile solution interface, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 224.
- [36] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292.

Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina _____ Ronald Väli _____.
(*autori nimi*)
(sünnikuupäev: _____ 09.02.1989 _____)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihlitsentsi) enda loodud teose
„Uudsed mitmekomponentsed mittevesilahuse elektrolüüdid superkondensaatoritele“,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on _____ Alar Jänes, PhD _____,
(*juhendaja nimi*)

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.12.2016** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **25.05.2015**